(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119731823 A
(43)申请公布日 2025.03.28

(21)申请号 202380060077.5
(22)申请日 2023.07.28
(30)优先权数据
2022-135409 2022.08.26 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2025.02.17
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/027692 2023.07.28
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/042998 JA 2024.02.29
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 岩本拓也 后藤夏美 冢崎隆志
(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 4/131(2006.01)
H01M 4/133(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)

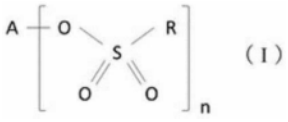
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

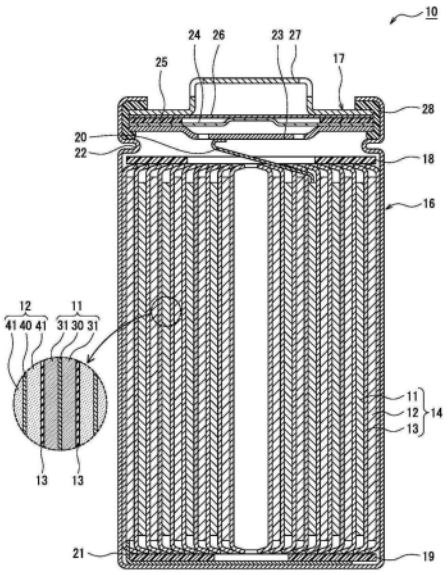
非水电解质二次电池

(57)摘要

非水电解质二次电池中,确保高容量的同时改善充放电循环特性。本公开的非水电解质二次电池为如下非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,正极包含含锂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,负极至少包含含硅材料作为负极活性物质,负极活性物质中的含硅材料的比例为3质量%以上,负极活性物质的放电容量为380mAh/g以上。(式中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。)。



(I)



CN 119731823 A

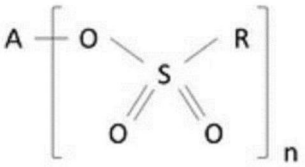
1.一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,

所述正极包含含锂复合氧化物和存在于所述含锂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,

所述负极至少包含含硅材料作为负极活性物质,所述负极活性物质中的所述含硅材料的比例为3质量%以上,

所述负极活性物质的放电容量为380mAh/g以上,



(I)

式中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。

2.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述A为1族元素。

3.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述A为Li。

4.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述R为烷基。

5.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述R为甲基。

6.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,存在于所述含锂复合氧化物的表面的所述磺酸化合物的量相对于所述含锂复合氧化物的质量为0.1质量%以上且1质量%以下。

7.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述含锂复合氧化物具有层状岩盐结构。

8.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极还包含碳材料作为所述负极活性物质,

所述碳材料为选自由天然石墨、人造石墨、软碳和硬碳组成的组中的至少1种。

9.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述含硅材料包含离子传导相和分散于所述离子传导相中的Si相。

10.根据权利要求9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。

11.根据权利要求9所述的非水电解质二次电池,其中,所述离子传导相包含选自由第1族和第2族元素组成的组中的至少1种元素。

12.根据权利要求11所述的非水电解质二次电池,其中,所述离子传导相还含有选自由B、Al、Zr、Nb、Ta、V、La、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种元素。

13.根据权利要求9所述的非水电解质二次电池,其中,在所述含硅材料的至少一部分中,所述离子传导相为碳相。

14.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极活性物质中的所述含硅材料的比例为3质量%以上且20质量%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

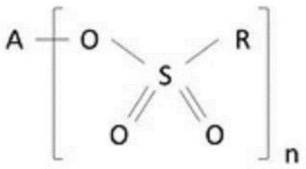
[0004] 专利文献

[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充放电循环特性成为重要的课题。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,改进的余地仍然很大。

[0007] 本公开的非水电解质二次电池为如下非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,正极包含含锂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,负极至少包含含硅材料作为负极活性物质,负极活性物质中的含硅材料的比例为3质量%以上,负极活性物质的放电容量为380mAh/g以上。

[0008] 

(I)

[0009] (式中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。)

[0010] 本公开的非水电解质二次电池为高容量且充放电循环特性优异。

附图说明

[0011] 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。

具体实施方式

[0012] 即使将专利文献1中记载的钛酸锂用于正极,反应电位也低、电池容量会降低。本发明人等的研究结果表明:通过使上述式(I)所示的磺酸化合物存在于作为正极活性物质使用的含锂复合氧化物的颗粒表面,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而使正极中的反应电阻降低,能够加深充放电深度。然而,随着由于反应电阻的降低而充放电深度变深,产生了充放电循环特性降低这样的新的课题。

[0013] 因此,本发明人等进行了进一步深入研究,作为正极活性物质使用在颗粒表面附

着有特定的磺酸化合物的含锂复合氧化物、且负极活性物质中以3质量%以上的比例含有含硅材料，由此成功地确保高容量的同时改善充放电循环特性。认为根据本公开的非水电解质二次电池，正极的劣化被抑制，因此充放电循环特性改善。推测通过使负极含有含硅材料而使负极的容量增加，由此电池的充放电容量在负极中被规定化，正极的劣化被抑制。

[0014] 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进行详细说明。需要说明的是，将以下说明的多个实施方式、变形例的各构成特征选择性地组合而成的构成包括在本公开的范围内。需要说明的是，本说明书中，“~”是指包括“~”的前后的上限和下限在内的范围。

[0015] 以下，作为非水电解质二次电池，示例出卷绕型的电极体14收纳于有底圆筒形状的外装罐16中的圆筒形电池，但电池的外壳体并不限定于圆筒形的外装罐。本公开的非水电解质二次电池例如可以为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，也可以为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，也可以为多个正极与多个负极隔着分隔件交替层叠而成的层叠型的电极体。

[0016] 图1是作为实施方式的一例的非水电解质二次电池10的剖视图。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、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。

[0017] 非水电解质具有锂离子传导性。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。

[0018] 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、酰胺类以及它们的2种以上的混合溶剂等。作为非水溶剂的一例，可列举出碳酸亚乙酯(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这些溶剂的至少氢的一部分被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)。电解质盐例如使用$LiPF_6$等锂盐。

[0019] 作为固体电解质，例如可以使用固体状或凝胶状的聚合物电解质、无机固体电解质等。作为无机固体电解质，可以使用全固体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、卤素系固体电解质等)。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进行凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料，可列举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂等。

[0020] 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在长度方向和宽度方向上比正极11形成得要长。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。

[0021] 在电极体14的上下分别配置有绝缘板18、19。在图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。

[0022] 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中,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紧固的外装罐16的开口端部而固定在外装罐16的上部。

[0023] 封口体17具有自电极体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的各构件具有例如圆板形状或环形状,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。

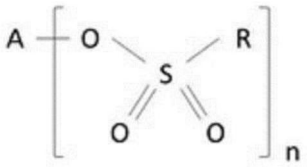
[0024] 以下,对于构成电极体14的正极11、负极12、分隔件13,特别是对于构成正极11的正极活性物质和构成负极12的负极活性物质进行详细说明。

[0025] [正极]

[0026] 正极11例如具有正极芯体30、以及设置于正极芯体30的表面的正极合剂层31。正极芯体30可以使用铝等在正极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,从而制作。

[0027] 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、石墨烯等碳材料。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)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等含氟树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺、丙烯酸类树脂、聚烯烃等。另外,也可以将这些树脂与羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚环氧乙烷等组合使用。导电剂和粘结剂的含有率相对于正极合剂层31的质量分别为例如0.1质量%～5质量%。

[0028] 正极11包含含锂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复合氧化物作为正极活性物质发挥功能。磺酸化合物为式(I)所示的化合物。

[0029] 

(I)

[0030] 式中,A为第1族或第2族元素,R为烃基,n为1或2。

[0031] 式(I)所示的磺酸化合物(以下,有时简称为“磺酸化合物”)使正极11中的反应电阻降低,使电池的输出特性改善。另外,随着低电阻化而能够加深充放电深度,能够实现高

容量化。

[0032] 从高容量化的观点出发,存在于含锂复合氧化物的表面的磺酸化合物的量相对于含锂复合氧化物的质量优选为0.1质量%以上且1质量%以下。

[0033] 正极活性物质以在颗粒表面附着有磺酸化合物的含锂复合氧化物即复合颗粒作为主要成分,也可以实质上仅由该复合颗粒构成。需要说明的是,在不损害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他化合物。

[0034] 含锂复合氧化物优选具有层状岩盐结构。作为含锂复合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。含锂复合氧化物的层状岩盐结构包含过渡金属层、Li层和氧层。

[0035] 含锂复合氧化物是除Li之外含有Ni、Co、Al、Mn等金属元素的复合氧化物。构成含锂复合氧化物的金属元素例如为Ni、Co和M(M为选自由Al、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Mo、W和Zn组成的组中的至少1种元素)。其中,优选含有选自Ni、Co、Al和Mn中的至少1种。作为适合的复合氧化物的一例,可列举出含有Ni、Co、Al的复合氧化物、含有Ni、Co、Mn的复合氧化物。

[0036] 从高容量化等的观点出发,含锂复合氧化物优选相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数含有80摩尔%以上的Ni。另外,磺酸化合物的添加效果在使用了Ni含有率高的含锂复合氧化物的情况下更为显著。Ni的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数可以为87摩尔%以上,也可以为90摩尔%以上。Ni含有率的上限例如为95摩尔%。

[0037] 如上所述,适合的含锂复合氧化物的一例是含有Ni、Co和M的复合氧化物。Co的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数例如为0摩尔%～20摩尔%。M的含有率相对于除Li之外的金属元素的总摩尔数例如为0摩尔%～20摩尔%。也可以实质上不添加Co,但通过少量添加Co而电池性能改善。M优选包含Mn和Al中的至少一者。

[0038] 含锂复合氧化物例如为由通式$Li_aNi_xCo_yM_zO_{2-b}$(式中,$0.95\leqslant a\leqslant 1.2$、$0.80\leqslant x\leqslant 0.95$、$0\leqslant y\leqslant 0.20$、$0\leqslant z\leqslant 0.20$、$0\leqslant b\leqslant 0.05$、$x+y+z=1$,M为选自由Al、Mn、Fe、Ti、Si、Nb、Mo、W和Zn组成的组中的至少1种元素。)所示的复合氧化物。上述的通式中的x优选为$0.87\leqslant x\leqslant 0.95$。

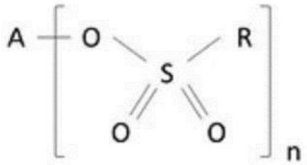
[0039] 构成含锂复合氧化物的元素的含有率可以通过利用电感耦合等离子体发射光谱分析装置(ICP-AES)、电子探针显微分析仪(EPMA)、或能量色散型X射线分析装置(EDX)等进行测定。

[0040] 含锂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～30μm、优选为5μm～25μm。在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,也称为中位径。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,Microtrac Bell Inc.制、MT3000II)并将水作为分散介质进行测定。

[0041] 构成含锂复合氧化物的一次颗粒的平均粒径例如为0.05μm～1μm。一次颗粒的平均粒径通过将二次颗粒截面的扫描型电子显微镜(SEM)图像的解析而取出的一次颗粒的外接圆的直径进行平均化而算出。

[0042] 如上所述,存在于含锂复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物是式(I)所示的化合

物。

[0043] 

（I）

[0044] 式中,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。

[0045] 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。从反应电阻的降低等的观点出发,适合的R的一例是碳数为3以下的烷基,其中,优选甲基。需要说明的是,R中,与碳键合的氢的一部分也可以被氟取代。另外,式(I)的n优选为1。

[0046] 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。

[0047] 磺酸化合物例如均质地存在于含锂复合氧化物的颗粒表面整体。含锂复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物的存在可以利用傅里叶变换红外光谱法(FT-IR)进行确认。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。

[0048] 1238cm^{-1}、1175cm^{-1}、1065cm^{-1}附近的峰是源自甲磺酸锂的SO伸缩振动所引起的峰。785cm^{-1}附近的峰是源自甲磺酸锂的CS伸缩振动所引起的峰。

[0049] 对于包含甲磺酸锂以外的磺酸化合物的正极活性物质,也能够由红外吸收光谱的源自磺酸化合物的吸收峰确认其存在。需要说明的是,含锂复合氧化物的颗粒表面上的磺酸化合物的存在也可以通过ICP、原子吸收光谱法、X射线光电子能谱法(XPS)、放射光XRD测定、TOF-SIMS等进行确认。

[0050] 作为实施方式的一例的正极活性物质可以利用下述的方法制造。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。

[0051] 首先,合成含有Ni、Co、Al、Mn等金属元素的金属氧化物。接着,通过将该金属氧化物和锂化合物混合并烧成,从而得到含锂复合氧化物。金属氧化物例如通过如下方式合成:边搅拌包含Ni、Co、Al、Mn等的金属盐的溶液,边滴加氢氧化钠等碱溶液,将pH调节至碱侧(例如,8.5～12.5),从而使包含Ni、Co、Al、Mn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,从而合成金属氧化物。热处理温度没有特别限制,作为一例,为300℃～600℃。

[0052] 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·H_2O、LiH、LiF等。金属氧化物与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1:0.98～1:1.1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他金属原料。

[0053] 金属氧化物与锂化合物的混合物例如在氧气气氛下进行烧成。混合物也可以经过多个升温工艺进行烧成。烧成工序中包括:以例如1.0℃/分钟～5.5℃/分钟的升温速度升温至450℃～680℃的第1升温工序、以及以0.1℃/分钟～3.5℃/分钟的升温速度升温至超过680℃的温度的第2升温工序。烧成工序的最高到达温度可以设定为700℃～850℃,也可

以在该温度下保持1小时～10小时。

[0054] 接着,将烧成物(含锂复合氧化物)水洗、脱水而得到饼状组合物。通过该清洗工序,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。干燥工序也可以在真空气氛下进行。干燥条件的一例是在150℃～400℃的温度下为0.5小时～15小时。

[0055] 将磺酸化合物添加至例如清洗工序中得到的饼状组合物中,或添加至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、或与磺酸化合物一起添加磺酸溶液。由此,可以得到在含锂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。磺酸化合物可以作为水分散体进行添加。另外,磺酸溶液优选为磺酸的水溶液。磺酸溶液中的磺酸的浓度例如为0.5质量%～40质量%。

[0056] 需要说明的是,由于在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的Li与磺酸发生反应而得到磺酸锂。

[0057] [负极]

[0058] 负极12例如具有负极芯体40、以及设置于负极芯体40的表面的负极合剂层41。负极芯体40可以使用铜等在负极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,从而制作。需要说明的是,负极合剂层41中还可以进一步包含CNT等导电剂。

[0059] 作为负极合剂层41中包含的粘结剂,例如可列举出苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁腈橡胶(NBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(也可以为PAA-Na、PAA-K等、或部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0060] 负极12至少包含含硅材料作为负极活性物质,负极活性物质中的含硅材料的比例为3质量%以上。由此,正极的劣化被抑制,因此认为充放电循环特性改善。负极活性物质中的含硅材料的比例例如为3质量%以上且20质量%以下。

[0061] 含硅材料为含有Si的材料即可,作为一例,可列举出硅合金、硅化合物和含有Si的复合材料。其中,优选为含有Si的复合材料。复合材料的D50通常小于石墨的D50。复合材料的体积基准的D50例如为1μm～15μm。需要说明的是,含硅材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0062] 适合的含硅材料(上述复合材料)是包含离子传导相和分散于离子传导相中的Si相的复合颗粒。离子传导相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与比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相是Si分散成微细的颗粒状而形成的。离子传导相是由比Si相更微细的颗粒的集合构成的连续相。

[0063] Si相的尺寸的平均值优选1nm～200nm,更优选1nm～100nm。Si相的平均尺寸通过拍摄含硅材料的颗粒截面的SEM图像、对利用图像解析提取出的Si相的外接圆的直径进行平均化而算出。Si相的平均尺寸例如也可以为1nm～10nm。通过减小Si相的尺寸,从而能够

维持高容量且抑制伴随充放电的颗粒膨胀率。

[0064] 上述复合材料也可以具有覆盖离子传导相的表面的导电层。导电层由导电性比离子导电层高的材料构成,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(非晶质碳)等。考虑导电性的确保与Li离子向颗粒内部的扩散性,导电层的厚度优选1nm～200nm或5nm～100nm。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。

[0065] 含有Si的适合的复合材料的一例是具有在非晶质的氧化硅相中大致均匀地分散有微细的Si的海岛结构、整体上由通式SiO_x(0＜x≤2)表示的复合颗粒。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。

[0066] 含有Si的适合的复合材料的另一例是具有在非晶质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。硅酸盐相例如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种元素。另外,硅酸盐相也可以进一步包含选自由B、Al、Zr、Nb、Ta、V、La、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种元素。

[0067] 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的降低。从稳定性、生产率、Li离子导电性等观点出发,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。

[0068] 含有Si的适合的复合材料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。含硅材料的至少一部分中,离子传导相优选为碳相。碳相优选为非晶质碳相。碳相中也可以包含晶相成分,但优选非晶质相成分多。非晶质碳相由例如通过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。

[0069] 负极活性物质的放电容量优选为380mAh/g以上。由此电池的充放电容量在负极中被规定化,更显著地抑制正极的劣化。

[0070] 负极12可以进一步包含碳材料作为负极活性物质。负极12也可以实质上仅包含碳材料和含硅材料作为负极活性物质。需要说明的是,使用了应用了磺酸化合物的正极11和不含有含硅材料的负极12的非水电解质二次电池有时充放电循环特性降低。

[0071] 负极合剂层41中包含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,优选使用块状人造石墨(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～30μm,优选为5μm～25μm。

[0072] 软碳和硬碳被分类为石墨晶体结构不发达的非晶质碳。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,无需在本发明的构成上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非晶质碳。

[0073] [分隔件]

[0074] 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,可列举出微多孔薄膜、机织布、非织造布等。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,也可以具有多层结构。另外,在分隔件13的表面可以形成有芳族聚酰胺树脂等耐热性高的树脂层。

[0075] 也可以在分隔件13与正极11和负极12中的至少一者的界面形成包含无机物的填料的填料层。作为无机物的填料,例如可以举出含有Ti、Al、Si、Mg等金属元素的氧化物、磷酸化合物等。填料层可以通过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。

[0076] 实施例

[0077] 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。

[0078] <实施例1>

[0079] [正极活性物质的制作]

[0080] 将利用共沉淀法得到的$[Ni_{0.90}Al_{0.05}Mn_{0.05}](OH)_2$所示的复合氢氧化物在500℃下烧成8小时,得到氧化物($Ni_{0.90}Al_{0.05}Mn_{0.05}O_2$)。接着,将LiOH和该复合氧化物以使Li与Ni、Al和Mn的总量的摩尔比成为1.03:1的方式进行混合,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/分钟和混合物每1kg为5L/分钟的流量)、以升温速度2.0℃/分钟从室温烧成至650℃后,以升温速度0.5℃/分钟从650℃烧成至780℃,得到含锂复合氧化物。

[0081] 在得到的含锂复合氧化物中加入水,使浆料浓度成为1500g/L,搅拌15分钟,进行过滤,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复合氧化物的总质量为0.5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,得到正极活性物质。需要说明的是,通过傅里叶变换红外光谱法(FT-IR),确认了在复合氧化物的颗粒表面存在甲磺酸锂。

[0082] [正极的制作]

[0083] 将上述正极活性物质、乙炔黑和聚偏二氟乙烯以98:1:1的质量比混合,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。

[0084] [负极的制作]

[0085] 将人造石墨和SiO以97:3的质量比混合,将其用作负极活性物质。将100质量份的负极活性物质、1质量份的羧甲基纤维素(CMC)和1质量份的苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)混合,加入适量的水,制备负极合剂浆料。接着,在由铜箔形成的负极芯体上涂布负极合剂浆料,将涂膜干燥,进行压缩后,将负极芯体切割成规定的电极尺寸,制作了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。

[0086] [非水电解质的制备]

[0087] 将$LiPF_6$以1.2摩尔/升的浓度溶解在碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二

甲酯(DMC)以3:3:4的体积比(25℃)混合的混合溶剂中,制备非水电解质。

[0088] [试验电池单元(二次电池)的制作]

[0089] 分别地,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,由此制作卷绕型的电极体。在上述电极体的上下分别配置绝缘板,将电极体收纳于外装罐内。分别将负极引线焊接于有底圆筒形状的外装罐的底部,将正极引线焊接于封口体。在外装罐内注入电解液,隔着垫片通过封口体将外装罐的开口部密封,制作作为试验电池单元的二次电池。

[0090] [充放电循环特性(循环试验后的容量维持率)的评价]

[0091] 对于上述试验电池单元,在25℃的温度环境下,以0.2C的恒定电流进行充电直至电池电压成为4.2V后,以4.2V的恒定电压进行充电直至电流值成为0.02C。然后,以0.2C的恒定电流进行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200次循环,求出第1次循环的放电容量和第200次循环的放电容量,根据下述式计算出容量维持率。

[0092] 容量维持率(%)=第200次循环放电容量/第1次循环放电容量×100

[0093] <比较例1>

[0094] 正极活性物质的制作中,未添加甲磺酸锂,除此以外与实施例1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0095] <实施例2-1>

[0096] 正极活性物质的制作中,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的甲磺酸锂的添加量设为0.1质量%,以及负极的制作中,将人造石墨与SiO的混合比设为94:6,除此以外与实施例1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0097] <实施例2-2>

[0098] 正极活性物质的制作中,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的甲磺酸锂的添加量设为0.3质量%,除此以外与实施例2-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0099] <实施例2-3>

[0100] 正极活性物质的制作中,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的甲磺酸锂的添加量设为0.5质量%,除此以外与实施例2-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0101] <实施例2-4>

[0102] 正极活性物质的制作中,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的甲磺酸锂的添加量设为1质量%,除此以外与实施例2-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0103] <实施例2-5>

[0104] 正极活性物质的制作中,使用甲磺酸钠代替甲磺酸锂,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的甲磺酸钠的添加量设为0.5质量%,除此以外与实施例2-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0105] <实施例2-6>

[0106] 正极活性物质的制作中,使用乙磺酸锂代替甲磺酸锂,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的乙磺酸锂的添加量设为0.5质量%,除此以外与实施例2-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0107] <比较例2-1>

[0108] 正极活性物质的制作中,未添加甲磺酸锂,除此以外与实施例2-1同样地制作了试

验电池单元,进行评价。

[0109] ＜比较例2-2＞

[0110] 正极活性物质的制作中,添加琥珀酸锂代替甲磺酸,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的琥珀酸锂的添加量设为0.5质量%,除此以外与实施例2-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0111] ＜比较例2-3＞

[0112] 正极活性物质的制作中,添加草酸锂代替甲磺酸,将相对于含锂复合氧化物的总质量而言的草酸锂的添加量设为0.5质量%,除此以外与实施例2-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0113] ＜实施例3＞

[0114] 正极活性物质的制作中,负极的制作中,将人造石墨与SiO的混合比设为85:15,除此以外与实施例1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0115] ＜比较例3＞

[0116] 正极活性物质的制作中,未添加甲磺酸锂,除此以外与实施例3同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0117] ＜实施例4＞

[0118] 正极活性物质的制作中,负极的制作中,将人造石墨与SiO的混合比设为80:20,除此以外与实施例1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0119] ＜比较例4＞

[0120] 正极活性物质的制作中,未添加甲磺酸锂,除此以外与实施例4同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0121] ＜实施例5＞

[0122] 正极活性物质的制作中,负极的制作中,将SiO用作负极活性物质,除此以外与实施例1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0123] ＜比较例5＞

[0124] 正极活性物质的制作中,未添加甲磺酸锂,除此以外与实施例5同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0125] ＜比较例6-1＞

[0126] 正极活性物质的制作中,负极的制作中,将人造石墨用作负极活性物质,除此以外与实施例1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0127] ＜比较例6-2＞

[0128] 正极活性物质的制作中,未添加甲磺酸锂,除此以外与比较例6-1同样地制作了试验电池单元,进行评价。

[0129] 将实施例和比较例的试验电池单元的评价结果示于表1～3。表1中,实施例1的试验电池单元的容量维持率是将比较例1的试验电池单元的容量维持率设为100时的相对值。表2中,实施例2-1～2-6和比较例2-2、2-3的试验电池单元的容量维持率是将比较例2-1的试验电池单元的容量维持率设为100时的相对值。表3中,实施例3、4、5和比较例6-1的试验电池单元的容量维持率分别是将比较例3、4、5和比较例6-2的试验电池单元的容量维持率设为100时的相对值。容量维持率越大表示充放电循环特性越优异。

[0130] [表1]

[0131]

	实施内容				评价结果
	正极活性物质		负极活性物质		
	添加化合物	添加量[质量%]	含硅材料的比例[质量%]	负极放电容量[mAh/g]	容量维持率
实施例1	甲磺酸锂	0.5	3	380	105
比较例1	无	-	3	380	100

[0132] [表2]

[0133]

	实施内容				评价结果
	正极活性物质		负极活性物质		
	添加化合物	添加量[质量%]	含硅材料的比例[质量%]	负极放电容量[mAh/g]	容量维持率
实施例2-1	甲磺酸锂	0.1	6	430	103
实施例2-2	甲磺酸锂	0.3	6	430	103
实施例2-3	甲磺酸锂	0.5	6	430	105
实施例2-4	甲磺酸锂	1	6	430	103
实施例2-5	甲磺酸钠	0.5	6	430	102
实施例2-6	乙磺酸锂	0.5	6	430	102
比较例2-1	无	-	6	430	100
比较例2-2	琥珀酸锂	0.5	6	430	99
比较例2-3	草酸锂	0.5	6	430	99

[0134] [表3]

[0135]

	实施内容				评价结果
	正极活性物质		负极活性物质		
	添加化合物	添加量[质量%]	含硅材料的比例[质量%]	负极放电容量[mAh/g]	容量维持率
实施例3	甲磺酸锂	0.5	15	540	105
比较例3	无	-	15	540	100
实施例4	甲磺酸锂	0.5	20	620	104
比较例4	无	-	20	620	100
实施例5	甲磺酸锂	0.5	100	1700	102
比较例5	无	-	100	1700	100
比较例6-1	甲磺酸锂	0.5	0	350	98
比较例6-2	无	-	0	350	100

[0136] 表1～3中,实施例的试验电池单元与比较例的试验电池单元相比,容量维持率得到了改善。由表2的实施例2-1～2-4的试验电池单元的结果可知:甲磺酸化合物的添加量为0.5质量%左右,充放电循环特性的改善最多。另外,由实施例2-3、2-5、2-6的试验电池单元的结果可知:作为磺酸化合物,优选甲磺酸锂。另一方面,使用琥珀酸锂或草酸锂代替磺酸化合物的比较例2-2、2-3的试验电池单元具有与正极中不添加任何酸的盐的比较例2-1的试验电池单元同等的充放电循环特性。另外,由比较例6-1、6-2的试验电池单元的结果可知:使用不含有含硅材料的负极的非水电解质二次电池即使在正极使用磺酸化合物的情况下,充放电循环特性也有时降低。

[0137] 通过以下的实施方式对本公开进行进一步说明。

[0138] 构成1:

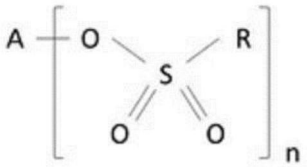
[0139] 一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,

[0140] 前述正极包含含锂复合氧化物和存在于前述含锂复合氧化物的颗粒表面的磺酸化合物，

[0141] 前述磺酸化合物为式(I)所示的化合物，

[0142] 前述负极至少包含含硅材料作为负极活性物质，前述负极活性物质中的前述含硅材料的比例为3质量%以上，

[0143] 前述负极活性物质的放电容量为380mAh/g以上。

[0144] 

(I)

[0145] (式中，A为第1族或第2族元素，R为烃基，n为1或2。)

[0146] 构成2：

[0147] 根据构成1所述的非水电解质二次电池，其中，前述A为1族元素。

[0148] 构成3：

[0149] 根据构成1所述的非水电解质二次电池，其中，前述A为Li。

[0150] 构成4：

[0151] 根据构成1～3中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，前述R为烷基。

[0152] 构成5：

[0153] 根据构成1～3中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，前述R为甲基。

[0154] 构成6：

[0155] 根据构成1～5中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，存在于前述含锂复合氧化物的表面的前述磺酸化合物的量相对于前述含锂复合氧化物的质量为0.1质量%以上且1质量%以下。

[0156] 构成7：

[0157] 根据构成1～6中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，前述含锂复合氧化物具有层状岩盐结构。

[0158] 构成8：

[0159] 根据构成1～7中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，前述负极还包含碳材料作为前述负极活性物质，

[0160] 前述碳材料为选自由天然石墨、人造石墨、软碳和硬碳组成的组中的至少1种。

[0161] 构成9：

[0162] 根据构成1～8中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，前述含硅材料包含离子传导相和分散于前述离子传导相中的Si相。

[0163] 构成10：

[0164] 根据构成9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。

[0165] 构成11：

[0166] 根据构成9或10所述的非水电解质二次电池，其中，前述离子传导相包含选自由第1族和第2族元素组成的组中的至少1种元素。

[0167] 构成12：

[0168] 根据构成11所述的非水电解质二次电池，其中，前述离子传导相还含有选自由B、Al、Zr、Nb、Ta、V、La、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种元素。

[0169] 构成13：

[0170] 根据构成9～12中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，在前述含硅材料的至少一部分中，前述离子传导相为碳相。

[0171] 构成14：

[0172] 根据构成1～13中任一项所述的非水电解质二次电池，其中，前述负极活性物质中的前述含硅材料的比例为3质量％以上且20质量％以下。

[0173] 附图标记说明

[0174] 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。

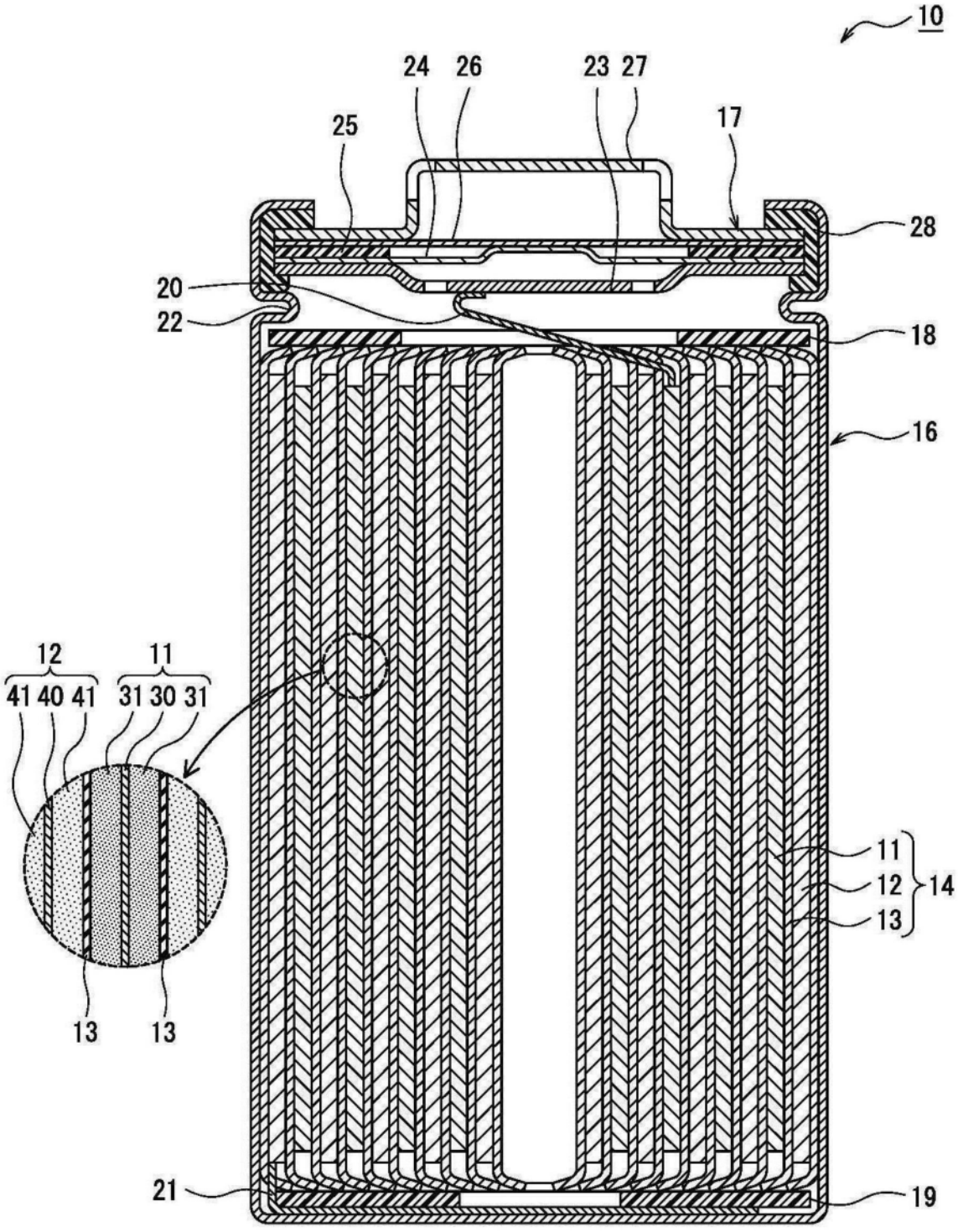

10
24
26
23
27
25
17
28
20
22
18
16
12
11
41 40 41
31 30 31
11
12
14
13
13
13
21
19

图1