



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118743050 A

(43) 申请公布日 2024. 10. 01

(21) 申请号 202380022053.0

(22) 申请日 2023.02.21

(30) 优先权数据

2022-027559 2022.02.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/006172 2023.02.21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/162961 JA 2023.08.31

(71) 申请人 松下新能源株式会社

地址 日本

(72) 发明人 浦木洋子

(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 张毅群

(51) Int.Cl.

H01M 4/134 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

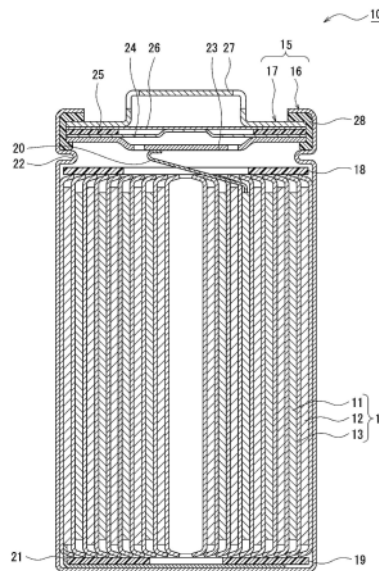
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池用负极及二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种能够抑制电池的充放电循环特性的降低的二次电池用负极。二次电池用负极的特征在于,具备负极集电体和形成于所述负极集电体上的负极合剂层,所述负极合剂层包含含有含Si材料的负极活性物质和导电材料,在所述含Si材料的表面形成有由导电性碳覆盖的导电层,所述导电层的覆盖率为30%~70%,所述导电材料包含具有磺基的碳纳米管。



1. 一种二次电池用负极，
其具备负极集电体和形成于所述负极集电体上的负极合剂层，
所述负极合剂层包含含有含Si材料的负极活性物质和导电材料，
在所述含Si材料的表面，形成由导电性碳覆盖的导电层，所述导电层的覆盖率为30%~70%，
所述导电材料包含具有磺基的碳纳米管。
2. 根据权利要求1所述的二次电池用负极，其中，
所述含Si材料包含具有硅酸锂相和分散于所述硅酸锂相内的Si粒子的复合粒子。
3. 根据权利要求1或2所述的二次电池用负极，其中，
所述导电层的覆盖率为40%~50%。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的二次电池用负极，其中，
所述碳纳米管的纤维长度为0.5 μm ~500 μm 。
5. 根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池用负极，其中，
所述碳纳米管的最外周直径为0.5nm~20nm。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的二次电池用负极，其中，
所述负极活性物质包含碳材料，
所述碳纳米管的含量相对于所述负极活性物质的总质量为0.01质量%~1.0质量%。
7. 一种二次电池，其具备权利要求1~6中任一项所述的二次电池用负极。

二次电池用负极及二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池用负极及二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解液二次电池等二次电池用的负极中通常使用碳系材料,为了实现电池的高容量化,正在研究在负极中使用含Si材料。

[0003] 例如,专利文献1中,公开过使用包含以 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) 表示的硅酸锂相和分散于上述硅酸锂相中的硅粒子的含Si材料作为负极活性物质的二次电池用负极。另外,例如,在专利文献2~4中,公开过包含含Si材料的负极活性物质和具有羧基等官能团的碳纳米管的二次电池用负极(专利文献2~4)。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2016/035290号

[0007] 专利文献2:日本特开2021-176140号公报

[0008] 专利文献3:日本特开2007-242386号公报

[0009] 专利文献4:日本特表2009-507338号公报

发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 然而,含Si材料由于充放电时的体积变化(膨胀、收缩)大,因此若反复进行充放电,则会因含Si材料的大的体积变化,含有含Si材料的负极合剂层的导电通路被切断,从而有充放电循环特性易于降低的问题。

[0012] 本发明的目的在于,提供一种能够抑制电池的充放电循环特性的降低的二次电池用负极以及具备该二次电池用负极的二次电池。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 作为本发明的一个方式的二次电池用负极的特征在于,具备负极集电体和形成于上述负极集电体上的负极合剂层,上述负极合剂层包含含有含Si材料的负极活性物质和导电材料,在上述含Si材料的表面,形成有由导电性碳覆盖的导电层,上述导电层的覆盖率为30%~70%,上述导电材料包含具有磺基的碳纳米管。

[0015] 另外,作为本发明的一个方式的二次电池的特征在于,具备上述的二次电池用负极。

[0016] 发明效果

[0017] 根据本发明,可以提供能够抑制电池的充放电循环特性的降低的二次电池用负极以及具备该二次电池用负极的二次电池。

附图说明

[0018] 图1是作为实施方式的一例的二次电池的剖视图。

具体实施方式

[0019] 以下,对实施方式的一例进行详细说明。实施方式的说明中参照的附图是示意性地记载的附图,附图中描画的构成要素的尺寸比率等有时与实物不同。

[0020] 图1是作为实施方式的一例的二次电池的示意剖视图。图1所示的二次电池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、电解质、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外壳15。电池外壳15包括有底圆筒形状的外壳主体16和封堵外壳主体16的开口部的封口体17。需要说明的是,也可以取代卷绕型的电极体14而适用正极与负极夹隔着间隔件交替层叠而成的层叠型的电极体等其他形态的电极体。另外,作为电池外壳15,可以例示出圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制外壳、将树脂片层压而形成的树脂制外壳(所谓层压型)等。

[0021] 电解质例如为包含非水溶剂和溶解于非水溶剂中的电解质盐的非水电解质。非水溶剂例如可以使用酯类、醚类、腈类、酰胺类以及它们的两种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有将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。电解质盐例如使用 LiPF_6 等锂盐。需要说明的是,电解质并不限于非水电解质,也可以是包含水系溶剂的水系电解质。另外,电解质并不限于液体电解质,也可以是使用了凝胶状聚合物等的固体电解质。

[0022] 外壳主体16例如为有底圆筒形状的金属制容器。在外壳主体16与封口体17之间设有衬垫28,以确保电池内部的密闭性。外壳主体16具有例如侧面部的一部分向内侧突出而成的、支承封口体17的突出部22。突出部22优选沿着外壳主体16的圆周方向形成为环状,以其上表面支承封口体17。

[0023] 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。当因内部短路等所致的发热而使二次电池10的内压上升时,例如下阀体24以将上阀体26向帽27侧顶起的方式变形而断裂,阻断下阀体24与上阀体26之间的电流通路。当内压进一步上升时,上阀体26断裂,从帽27的开口部排出气体。

[0024] 图1所示的二次电池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的外侧而向外壳主体16的底部侧延伸。正极引线20被通过焊接等连接于作为封口体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。负极引线21被通过焊接等连接于外壳主体16的底部内表面,外壳主体16成为负极端子。

[0025] 以下,对正极11、负极12、间隔件13进行详述。

[0026] [正极]

[0027] 正极11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内稳定的金属的箔、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,将涂膜干燥、压延,而在正极集电体上形成正极合剂层,由此可以制造正极11。

[0028] 正极活性物质例如为能够将锂可逆地插入、脱离的锂复合氧化物。作为锂复合氧化物中含有的金属元素,例如可以举出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的至少一种。作为合适的锂复合氧化物的一例,可以举出以通式 LiMO_2 (M为Ni及X,X为Ni以外的金属元素,Ni的比例X相对于除去Li以外的金属元素的总摩尔数为50摩尔%以上且95摩尔%以下)表示的复合氧化物。上述式中的X例如可以举出Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等。

[0029] 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、碳纳米管等纤维状碳,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)、聚酰亚胺系树脂、丙烯酸系树脂、聚烯烃系树脂、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)或其盐、聚丙烯酸(PAA)或其盐(PAA-Na、PAA-K等,另外也可以是部分中和型的盐)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)等。

[0030] [负极]

[0031] 负极12具备负极集电体和配置于负极集电体上的负极合剂层。负极集电体例如可以使用铜、铜合金等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、在表层配置有该金属的膜等。

[0032] 负极合剂层包含含有含Si材料的负极活性物质和导电材料。导电材料包含具有磺基的碳纳米管。此外负极合剂层还可以包含粘结材料等。

[0033] 例如将包含负极活性物质、导电材料、粘结材料等的负极合剂浆料涂布于负极集电体上,将涂膜干燥、压延,而在负极集电体上形成负极合剂层,由此可以制造负极12。

[0034] 作为属于负极活性物质的含Si材料,例如可以举出Si粒子、包含Si的合金粒子以及包含Si的复合粒子等。它们可以单独使用,也可以组合使用两种以上。

[0035] Si粒子通常可以通过气相法、将硅切粉微粉碎等来得到,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。

[0036] 包含Si的复合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一种。

[0037] 关于硅酸盐相,例如从锂离子传导性高等方面出发,优选包含选自锂、钠、钾、铷、铯、钫、铍、镁、钙、锶、钡、镭中的至少一种元素。其中,从锂离子传导性高等方面出发,硅酸盐相优选为包含锂的硅酸盐相(以下有时称作硅酸锂相)。

[0038] 硅酸锂相例如以式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)表示。从稳定性、制作容易性、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 $z = 1/2$ 。

[0039] 在硅氧化物相中分散有Si粒子的复合粒子例如以通式 SiO_x (优选为 $0 < x < 2$ 的范围,更优选为 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围)表示。在碳相中分散有Si粒子的复合粒子例如以通式 Si_xC_y (优选为 $0 < x \leq 1$ 及 $0 < y \leq 1$ 的范围)表示。

[0040] 构成复合粒子的Si粒子的含量例如为30质量% ~ 80质量%、35质量% ~ 75质量%、或55质量% ~ 70质量%的范围。Si粒子的含量可以利用Si-NMR测定。

[0041] (Si-NMR的测定条件)

- [0042] 测定装置:Varian公司制、固体核磁共振光谱测定装置(INOVA-400)
- [0043] 探头:Varian 7mm CPMAS-2
- [0044] MAS:4.2kHz
- [0045] MAS速度:4kHz
- [0046] 脉冲:DD(45°脉冲+信号采集时间1H去耦)
- [0047] 重复时间:1200sec
- [0048] 观测宽度:100kHz
- [0049] 观测中心:-100ppm附近
- [0050] 信号采集时间:0.05sec
- [0051] 累计次数:560
- [0052] 试样量:207.6mg
- [0053] 构成复合粒子的Si粒子的微晶尺寸例如为10nm~30nm,或者为15nm~25nm。Si粒子的微晶尺寸根据Si粒子的X射线衍射图的归属于Si(111)面的解析峰的半值宽度利用谢勒公式算出。
- [0054] 构成复合粒子的Si粒子的平均粒径在首次充电前例如为500nm以下,在首次充电后,例如为400nm以下。Si粒子的平均粒径是利用SEM(扫描型电子显微镜)观察复合粒子的剖面、将任选的100个Si粒子的最大直径平均而求出的值。
- [0055] 在含Si材料的表面,形成有由导电性碳覆盖的导电层。形成于含Si材料的表面的导电层的覆盖率优选为30%~70%的范围,更优选为40%~60%的范围。可以推测,若导电层的覆盖率小于30%,则与为30%~70%的范围的情况相比,含Si材料自身的导电性降低。另外可以推测,若导电层的覆盖率大于70%,则与为30%~70%的范围的情况相比,后述的碳纳米管难以吸附于含Si材料,含Si材料的粒子间的电阻变高。而且可以认为,在任意的情况下,都会因充放电的重复所致的含Si材料的体积变化而易于切断负极合剂层的导电通路,导致充放电循环特性的降低。
- [0056] 导电层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。作为进行热处理的热处理装置,例如可以使用热风炉、热压机、灯、护套加热器、陶瓷加热器、回转炉等。另外,也可以通过将炭黑等导电填料使用粘结材料黏着于含Si材料的粒子表面而形成导电层。关于导电层的覆盖率的调整,例如若为CVD法则只要控制处理时间即可,若为热处理,则例如只要控制烧成时间、烧成温度即可。
- [0057] 导电层的覆盖率可以利用XPS(X射线光电子分光法)来测定。
- [0058] (XPS的测定条件)
- [0059] 装置:ULVAC-PHI公司制、PHIQuantera SXM
- [0060] X射线源:Al-mono、15kV/25W
- [0061] 分析面积:300 μ m $\times$ 800 μ m
- [0062] 光电子出射角:45°
- [0063] 中和条件:电子+浮动离子
- [0064] 通能:55eV
- [0065] 测定时间:60ms/step

[0066] 在上述测定条件下进行XPS测定,例如将所检测出的C、Li、Si的原子浓度(at%)应用于以下的式中,由此可以算出导电层的覆盖率。

[0067] 导电层的覆盖率(%) = $C(\text{at}\%) / (C(\text{at}\%) + Li(\text{at}\%) + Si(\text{at}\%))$

[0068] 负极活性物质优选包含与含Si材料相比充放电时的膨胀收缩的程度小的负极材料。作为负极材料,优选包含能够可逆地将锂插入、脱离的碳材料。作为碳材料,例如可以举出石墨、易石墨化碳、难石墨化碳等。其中,优选充放电的稳定性优异、不可逆容量少的石墨。所谓石墨,是具有石墨晶体的材料,例如可以举出天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳粒子等。

[0069] 关于含Si材料的含量,例如从电池的高容量化、抑制充放电循环特性的降低等方面考虑,相对于负极活性物质的总质量,优选为1质量%~15质量%的范围。作为负极活性物质使用的碳材料的含量相对于负极活性物质的总质量优选为85质量%~99质量%。负极活性物质的含量相对于负极合剂层的总质量例如为85质量%以上、90质量%以上、或95质量%以上。

[0070] 负极合剂层中含有的导电材料包含具有磺基的碳纳米管。可以认为,在形成负极合剂层时,碳纳米管的磺基与没有由导电层覆盖的含Si材料的露出部分相互作用,具有磺基的碳纳米管选择性地吸附于含Si材料的露出部。由此可以认为,即使因充放电的重复而在含Si材料中产生大的体积变化,也能够抑制负极合剂层的导电通路的切断,抑制充放电循环特性的降低。需要说明的是,如前所述,若导电层的覆盖率大于70%,则含Si材料的露出部分少,吸附于露出部的碳纳米管减少,因此导致充放电循环特性的降低。

[0071] 碳纳米管可以举出单层碳纳米管、双层碳纳米管、多层碳纳米管。单层碳纳米管(SWCNT)是石墨烯片为1层而构成1根圆筒形状的碳纳米结构体,双层碳纳米管是石墨烯片为两层并以同心圆状层叠而构成1根圆筒形状的碳纳米结构体,多层碳纳米管是石墨烯片为3层以上并以同心圆状层叠而构成1根圆筒形状的碳纳米结构体。需要说明的是,所谓石墨烯片,是指构成石墨(graphite)的晶体的sp²杂化轨道的碳原子位于正六边形的顶点的层。碳纳米管的形状没有限定,例如可以举出针状、圆筒管状、鱼骨状(fishbone或杯层叠型)、纸牌状(小盘)及线圈状等形态。

[0072] 关于碳纳米管的纤维长度,例如从进一步抑制充放电循环特性的降低等方面考虑,优选为0.5μm~500μm,更优选为1μm~100μm。碳纳米管的纤维长度可以利用场发射型扫描显微镜(FE-SEM)测定任选的50个碳纳米管的长度并通过算术平均来求出。

[0073] 关于碳纳米管的最外周直径,例如从进一步抑制充放电循环特性的降低等方面考虑,优选为0.5nm~20nm,更优选为1nm~10nm的范围。碳纳米管的最外周直径可以利用场发射型扫描显微镜(FE-SEM)或透射型电子显微镜(TEM)测定任意的50个碳纳米管的外径并通过算术平均来求出。

[0074] 关于碳纳米管中的磺基量,从向含Si材料的露出部的吸附性等方面考虑,例如优选为0.01~0.25mmol/g。

[0075] 作为对碳纳米管赋予磺基的方法,没有特别限定,例如可以通过将碳纳米管添加到硫酸与硝酸的混酸中并使之反应规定时间来对碳纳米管赋予磺基。在反应中,最好搅拌混酸。反应时间没有特别限定,例如希望为1小时以上。另外,反应温度没有特别限定,然而希望为20℃~45℃的范围。

- [0076] 向碳纳米管赋予了磺基的分析可以利用TPD-MS (加热脱附气体分析) 来进行。
- [0077] (TPD-MS的测定条件)
- [0078] 测定装置:气相色谱质谱仪 (GC部:Agile Technologies公司制7890、MS部:MS-60030BU)
- [0079] 温度条件:以20°C/min从100°C升温到1000°C,保持10分钟
- [0080] 载气:氦气
- [0081] 流量:50mL/min
- [0082] 测定质荷比:m/z=10~600
- [0083] 关于碳纳米管的含量,例如从进一步抑制充放电循环特性的降低等方面考虑,相对于负极活性物质的总质量,优选为0.01质量%~1质量%,更优选为0.01质量%~0.1质量%。
- [0084] 导电材料可以在碳纳米管的基础上包含碳纳米管以外的导电材料。作为碳纳米管以外的导电材料,例如可以举出炭黑、乙炔黑、科琴黑等。
- [0085] 粘结材料例如可以举出正极11中例示的粘结材料等。关于粘结材料的含量,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。
- [0086] [间隔件]
- [0087] 间隔件13例如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。
- [0088] 实施例
- [0089] 以下,利用实施例对本发明进行进一步说明,然而本发明并不限于这些实施例。
- [0090] <实施例1>
- [0091] [含Si材料的制作]
- [0092] 将二氧化硅与碳酸锂混合,使得原子比Si/Li为1.05,将该混合物在950°C空气中烧成10小时,由此得到以 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 表示的硅酸锂。将该硅酸锂粉碎为平均粒径为10 μm 。
- [0093] 将上述硅酸锂和硅粉末以50:50的质量比混合。将该混合物填充到行星式球磨机的罐中,向该罐中加入24个SUS制球(直径20mm),在非活性气氛中以200rpm将混合物粉碎处理50小时。然后,在非活性气氛中,对进行了粉碎处理的混合物利用热压机进行加压,此后,在进行了加压的状态下,在800°C烧成4小时,由此得到含Si材料。将该含Si材料粉碎,并通过40 μm 的网。
- [0094] 将所得的含Si材料与煤沥青混合,将该混合物在非活性气氛中在800°C烧成,在含Si材料的表面形成由导电性碳覆盖了的导电层。将形成有导电层的含Si材料过筛,将平均粒径调整为5 μm 。使导电层的覆盖量相对于含Si材料与导电层的总质量为5质量%。
- [0095] 利用XPS测定的导电层的覆盖率为45%。另外,利用Si-NMR测定的Si粒子的含量为50质量%。
- [0096] [具有磺基的碳纳米管的制作]
- [0097] 将纤维长度5 μm 、最外周直径2 μm 的碳纳米管投入硫酸/硝酸的混酸中,在40°C进行12小时的搅拌处理。处理后,用玻璃过滤器进行过滤,将残留于玻璃过滤器上的碳纳米管用

纯水清洗后,自然干燥过夜。对干燥后的试样利用TPD-MS进行分析,结果确认到磺基。因而,在实施例中,使用上述试样作为具有磺基的碳纳米管。

[0098] [负极的制作]

[0099] 将形成有导电层的含Si材料和石墨以8:92的质量比混合。使用该混合物作为负极活性物质。此后,将负极活性物质、具有磺基的碳纳米管、羧甲基纤维素钠和苯乙烯丁二烯橡胶以100:0.02:1.0:1.0的质量比混合。向该混合物中添加适量的水,制备出负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布在由厚度10 μ m的铜箔制成的负极集电体的两面,使涂膜干燥。使用压延辊压延干燥了的涂膜,制作出在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。

[0100] [电解液的制备]

[0101] 将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸甲乙酯(MEC)以30:70的体积比混合。在该混合溶剂中溶解LiPF₆,使之成为1.4mol/L的浓度。继而,相对于电解液的全部量,溶解2质量%的碳酸亚乙酯(VC)。使用该溶液作为实施例的电解液。

[0102] [非水电解液二次电池的制作]

[0103] 在金属Li与负极之间,配置由聚乙烯制微多孔膜制成的间隔件,将它们卷绕后,成形为扁平状,制作出卷绕型电极体。将该电极体及上述电解液收容在由铝层压板构成的外包装体中后,将外包装体内部减压,使电解液浸渗间隔件后,封堵外包装体的开口部,制作出二次电池。

[0104] <实施例2>

[0105] 除了在负极的制作中将负极活性物质、具有磺基的碳纳米管、羧甲基纤维素钠和苯乙烯丁二烯橡胶以100:0.01:1.0:1.0的质量比混合以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0106] <实施例3>

[0107] 除了在负极的制作中将负极活性物质、具有磺基的碳纳米管、羧甲基纤维素钠和苯乙烯丁二烯橡胶以100:0.03:1.0:1.0的质量比混合以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0108] <实施例4>

[0109] 调整烧成条件等,制作出导电层的覆盖率为30%的含Si材料。除了使用该含Si材料以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0110] <实施例5>

[0111] 调整烧成条件等,制作出导电层的覆盖率为70%的含Si材料。除了使用该含Si材料以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0112] <比较例1>

[0113] 除了在负极的制作中未使用碳纳米管以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0114] <比较例2>

[0115] 除了在负极的制作中使用了没有赋予磺基的碳纳米管以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0116] <比较例3>

[0117] 除了在负极的制作中使用了没有赋予磺基的碳纳米管以外,与实施例3同样地制作出二次电池。

[0118] <比较例4>

[0119] 调整导电层的覆盖量等,制作出导电层的覆盖率为25%的含Si材料。除了使用该含Si材料以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0120] <比较例5>

[0121] 调整烧成条件等,制作出导电层的覆盖率为75%的含Si材料。除了使用该含Si材料以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0122] <比较例6>

[0123] 除了使用取代磺基而具有羧基的碳纳米管以外,与实施例1同样地制作出二次电池。

[0124] [充放电循环试验]

[0125] 将各实施例及各比较例的二次电池在25℃的温度环境下进行恒电流充电(电流0.1It、终止电压0.005V)后,进行恒电压充电(电压0.005V、终止电流0.01It)。其后,进行恒电流放电(电流0.1It、终止电压1.5V)。将该充放电设为1个循环,进行10个循环。利用以下的式子,算出各实施例及各比较例的二次电池的充放电循环中的容量保持率。需要说明的是,容量保持率越高,则表示循环使用特性的降低越受到抑制。

[0126] 容量保持率(%) = (第10个循环的放电容量/第1个循环的放电容量) × 100

[0127] 表1中汇总了各实施例及各比较例的试验结果。其中,容量保持率以实施例1的结果为基准(100%),表示出其他实施例及比较例的结果。

[0128] [表1]

[0129]

	碳纳米管		含Si材料	容量保持率
	磺基	含量	导电层覆盖率	
实施例 1	有	0.02wt%	45%	100.0%
实施例 2	有	0.01wt%	45%	99.9%
实施例 3	有	0.03wt%	45%	100.1%
实施例 4	有	0.02wt%	30%	99.7%
实施例 5	有	0.02wt%	70%	99.1%
比较例 1	无	—	45%	93.7%
比较例 2	无	0.02wt%	45%	98.3%
比较例 3	无	0.03wt%	45%	98.7%
比较例 4	有	0.02wt%	20%	97.5%
比较例 5	有	0.02wt%	75%	98.3%
比较例 6	无 (有羧基)	0.02wt%	45%	98.8%

[0130] 实施例1~5均显示出高于比较例1~6的容量保持率。根据该结果,通过使用具有下述负极活性物质和导电材料的负极,可以抑制充放电循环特性的降低,其中,上述负极活性物质包含形成有覆盖率为30%~70%的导电性碳的导电层的含Si材料作为负极活性物质,上述导电材料包含具有磺基的碳纳米管。

[0131] 附图标记说明

[0132] 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电池外壳,16外壳主体,17封口体,18、19绝缘板,20正极引线,21负极引线,22突出部,23滤片,24下阀体,25绝缘构件,26上阀体,27帽,28衬垫。

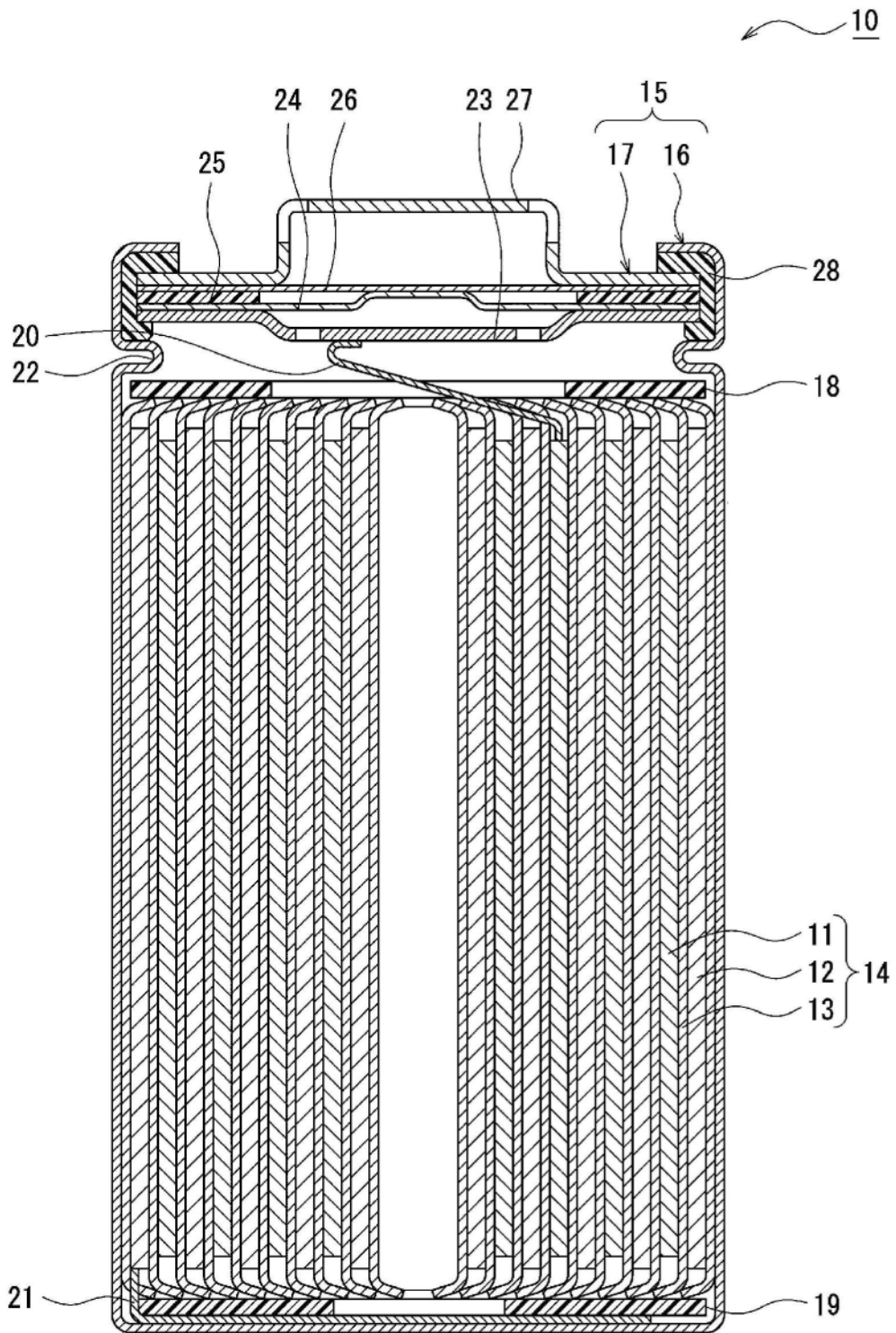


图1