



(10) 授权公告号 CN 113597686 B

(45) 授权公告日 2024.12.20

(21) 申请号 202080022100.8

曾我正宽

(22) 申请日 2020.03.11

(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

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113597686 A

专利代理师 刘新宇 李茂家

(43) 申请公布日 2021.11.02

(51) Int.Cl.

(30) 优先权数据

2019-051787 2019.03.19 JP

H01M 4/13 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2021.09.17

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2020/010636 2020.03.11

H01M 10/0568 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

(87) PCT国际申请的公布数据

W02020/189452 JA 2020.09.24

(56) 对比文件

CN 102844908 A, 2012.12.26

CN 106463714 A, 2017.02.22

CN 107210442 A, 2017.09.26

(73) 专利权人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

审查员 孙思远

(72) 发明人 内山洋平 朝野泰介 佐藤阳祐

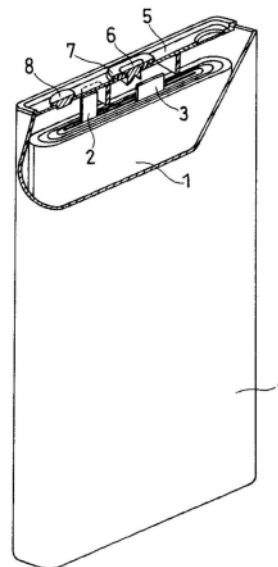
权利要求书1页 说明书16页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解液二次电池用负极及非水电解液二次电池

(57) 摘要

非水电解液二次电池用负极具备:包含能够电化学地吸储及释放锂离子的负极活性物质、负极添加剂和丙烯酸类树脂的负极合剂。负极活性物质包含含硅材料。负极添加剂至少包含第2族元素的氧化物和二氧化硅,第2族元素的氧化物包含选自由BeO、MgO、CaO、SrO、BaO及RaO组成的组中的至少1种。丙烯酸类树脂至少包含(甲基)丙烯酸盐的单元。相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量小于20质量%。



1. 一种非水电解液二次电池用负极,其具备:包含能够电化学地吸储及释放锂离子的负极活性物质、负极添加剂和丙烯酸类树脂的负极合剂,
所述负极活性物质包含含硅材料,
所述负极添加剂至少包含第2族元素的氧化物和二氧化硅,
所述第2族元素的氧化物包含选自由BeO、MgO、CaO、SrO、BaO及RaO组成的组中的至少一种,
所述丙烯酸类树脂至少包含(甲基)丙烯酸盐的单元,
相对于所述负极添加剂的总量,所述负极添加剂中的所述第2族元素的氧化物的含量小于20质量%,
相对于所述负极合剂的总量,所述负极合剂中的所述负极添加剂的含量小于8质量%。
2. 根据权利要求1所述的非水电解液二次电池用负极,其中,所述第2族元素的氧化物包含选自由BaO及CaO组成的组中的至少一种。
3. 根据权利要求1或2所述的非水电解液二次电池用负极,其中,所述负极添加剂还包含碱金属元素的氧化物,
所述碱金属元素的氧化物包含选自由Li₂O、Na₂O及K₂O组成的组中的至少一种。
4. 根据权利要求3所述的非水电解液二次电池用负极,其中,所述碱金属元素的氧化物包含所述Na₂O。
5. 根据权利要求1、2、4中任一项所述的非水电解液二次电池用负极,其中,相对于所述负极合剂的总量,所述负极合剂中的所述负极添加剂的含量为0.3质量%以上且7质量%以下。
6. 根据权利要求1、2、4中任一项所述的非水电解液二次电池用负极,其中,所述(甲基)丙烯酸盐为(甲基)丙烯酸的锂盐。
7. 根据权利要求1、2、4中任一项所述的非水电解液二次电池用负极,其中,每100质量份所述负极活性物质中,所述负极合剂中的所述丙烯酸类树脂的含量为0.2质量份以上且2质量份以下。
8. 根据权利要求1、2、4中任一项所述的非水电解液二次电池用负极,其中,所述含硅材料包含:具备硅酸盐相和硅酸盐相内分散的硅颗粒的复合材料,
所述硅酸盐相包含选自由碱金属元素及第2族元素组成的组中的至少一种。
9. 根据权利要求1、2、4中任一项所述的非水电解液二次电池用负极,其中,所述负极活性物质还包含碳材料。
10. 根据权利要求1、2、4中任一项所述的非水电解液二次电池用负极,其具备:负极集电体;和负载于所述负极集电体的表面、且包含所述负极合剂的层。
11. 一种非水电解液二次电池,其具备正极、负极和非水电解液,
所述负极为权利要求1~10中任一项所述的负极。
12. 根据权利要求11所述的非水电解液二次电池,其中,所述非水电解液包含LiPF₆。

非水电解液二次电池用负极及非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及包含含硅材料的负极及具备该负极的非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解液二次电池具备正极、负极和非水电解液。负极具备：包含能够电化学地吸储及释放锂离子的负极活性物质的负极合剂。为了达成电池的高容量化，正研究将含硅材料用于负极活性物质的方法。非水电解液包含锂盐，锂盐可以广泛地使用六氟化磷酸锂 (LiPF_6)。

[0003] 非水电解液中的成分有时会与电池内的水分反应，并形成氟化氢。氟化氢容易将含硅材料分解，以含硅材料的分解导致的劣化为起因，循环特性容易降低。

[0004] 对此，为了减少氟化氢，专利文献1中提出了在阳极等中添加包含二氧化硅及碱土金属的氧化物的玻璃粉末的方法。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1：日本特表2015-532762号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的问题

[0009] 作为专利文献1记载的玻璃粉末的添加方法，可以考虑使用将包含含硅材料和玻璃粉末的负极合剂分散在水中而成的负极浆料来制作负极。然而，包含玻璃粉末的负极浆料容易向碱性偏移，在碱性下含硅材料会溶解劣化，有时循环特性会降低。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 鉴于以上，本发明一方面涉及一种非水电解液二次电池用负极，其具备：包含能够电化学地吸储及释放锂离子的负极活性物质、负极添加剂和丙烯酸类树脂的负极合剂；前述负极活性物质包含含硅材料；前述负极添加剂至少包含第2族元素的氧化物和二氧化硅；前述第2族元素的氧化物包含选自由 BeO 、 MgO 、 CaO 、 SrO 、 BaO 及 RaO 组成的组中的至少1种；前述丙烯酸类树脂至少包含(甲基)丙烯酸盐的单元；相对于前述负极添加剂的总量，前述负极添加剂中的前述第2族元素的氧化物的含量小于20质量%。

[0012] 另外，本发明另一方面涉及一种非水电解液二次电池，其具备正极、负极和非水电解液，前述负极为上述负极。

[0013] 发明的效果

[0014] 通过本发明，可以提高具备包含含硅材料的负极的非水电解液二次电池的循环特性。

[0015] 能够根据本发明的其他目的及特征，并通过参照附图的以下的详细说明更进一步深入理解本发明的构成及内容。

附图说明

[0016] 图1为对本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的局部进行剖切的示意立体图。

具体实施方式

[0017] 本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池用负极具备：包含能够电化学地吸储及释放锂离子的负极活性物质、负极添加剂和丙烯酸类树脂的负极合剂。负极活性物质包含含硅材料。负极添加剂至少包含第2族元素的氧化物和二氧化硅，第2族元素的氧化物包含选自自由BeO、MgO、CaO、SrO、BaO及RaO组成的组中的至少1种。丙烯酸类树脂至少包含(甲基)丙烯酸盐的单元。相对于负极添加剂的总量(100质量%)，负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量小于20质量%。

[0018] 通过使负极合剂包含上述的负极添加剂，电池制作后的充放电时产生的氟化氢导致的含硅材料的劣化被抑制。另外，通过将负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量调节为上述的范围，并且使负极合剂包含上述的丙烯酸类树脂，负极添加剂导致的负极浆料向碱性的偏移被大幅抑制。通过抑制负极浆料向碱性的偏移，含硅材料的溶解劣化及该劣化导致的循环特性的降低被大幅抑制。

[0019] (负极添加剂)

[0020] 负极添加剂至少包含：二氧化硅(SiO_2)；和包含选自自由BeO、MgO、CaO、SrO、BaO及RaO组成的组中的至少1种的第2族元素的氧化物。以电池内的水分导致的非水电解液的分解为起因而生成的氟化氢会与负极添加剂中的二氧化硅及第2族元素的氧化物反应，从而生成氟化物。通过负极添加剂来减少氟化氢量，因此含硅材料的溶解劣化被抑制，循环特性提高。例如使用BaO时，会生成 BaSiF_6 。负极添加剂例如可以以包含第2族元素的氧化物及二氧化硅的粉末状的玻璃的形式使用。

[0021] 上述的负极添加剂中，相对于负极添加剂的总量，第2族元素的氧化物的含量小于20质量%时，可以充分地吸收氟化氢，并抑制负极浆料向碱性的偏移，从而减少含硅材料的溶解劣化。使用同时包含上述的丙烯酸类树脂和特定量的第2族元素的氧化物的负极添加剂时，循环特性大幅提高。

[0022] 相对于负极添加剂的总量，负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量例如为1质量%以上且小于20质量%，优选为3质量%以上且19.5质量%以下，更优选为10质量%以上且19.5质量%以下。相对于负极添加剂的总量，负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量为1质量%以上时，氟化氢被负极添加剂充分地吸收。相对于负极添加剂的总量，负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量小于20质量%时，负极添加剂中包含的第2族元素难以以离子的形式在负极浆料(分散介质)中溶出，负极浆料向碱性的偏移被抑制。另外，第2族元素易于在负极浆料中以氧化物的形式存在，因此可以充分地得到氟化氢的吸收效果。

[0023] 负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量(相对于负极添加剂的总量的质量比例)可以通过以下的方法求出。

[0024] 分解电池，取出负极，用碳酸亚乙酯等非水溶剂清洗并干燥后，利用截面抛光仪(CP)进行负极合剂层的截面加工，得到试样。使用场发射型扫描型电子显微镜(FE-SEM)，得到试样截面的反射电子图像，观察负极添加剂颗粒的截面。使用俄歇电子能谱(AES)分析装

置,对观察的负极添加剂颗粒的截面中央部的一定区域进行元素的定性定量分析,求出第2族元素M的质量(加速电压10kV、束电流10nA)。假设第2族元素M全部为氧化物M₀,将上述分析所得到的M量换算为M₀量。对观察的10个负极添加剂颗粒进行分析,将计算的M₀量的平均值设为第2族元素的氧化物的质量W₁。

[0025] 上述分析中,求出第2族元素M的质量以及第2族元素M以外的其他元素Q(Si、Na等碱金属元素、Al等)的质量。假设元素Q全部为元素Q的氧化物(SiO₂、Na₂O、Al₂O₃等),将元素Q的质量换算为元素Q的氧化物的质量。对观察的10个负极添加剂颗粒进行分析,将计算的元素Q的氧化物的质量的平均值设为元素Q的氧化物的质量W₂。将W₁与W₂的总计值设为负极添加剂的总量W₀。

[0026] 计算 $(W_1/W_0) \times 100$,将其设为负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量(相对于负极添加剂的总量的质量比例)。

[0027] 需要说明的是,负极添加剂颗粒的平均粒径(0.3 μ m以上且3 μ m以下左右)比含硅材料(后述SiO_x、LSX)颗粒的平均粒径(5 μ m以上且10 μ m以下左右)小,且含硅材料的颗粒内部分散有硅颗粒。通过粒径及颗粒内部的观察,能够区分负极添加剂颗粒和含硅材料。即,负极添加剂可以为不包含硅颗粒的硅酸盐颗粒或玻璃颗粒。在上述的试样的截面观察、分析中,为了防止Li的扩散,试样的固定中使用碳试样台即可。为了不使试样截面变质,使用不将试样暴露于大气并进行保持输送的转移容器即可。

[0028] 相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的二氧化硅及第2族元素的氧化物的总计含量例如为80质量%以上,也可以为85质量%以上。负极添加剂中,第2族元素的氧化物相对于二氧化硅的质量比例例如为1/3以上且50以下。

[0029] 第2族元素的氧化物优选包含选自BaO及CaO组成的组中的至少1种。此时,可以显著地得到氟化氢的捕集效果,循环特性更为提高。

[0030] 负极添加剂还可以包含碱金属元素的氧化物。另外,负极添加剂还可以包含Al₂O₃、B₂O₃、P₂O₅等其他成分。碱金属元素的氧化物也可包含选自Li₂O、Na₂O及K₂O组成的组中的至少1种。其中,碱金属元素的氧化物优选Na₂O。

[0031] 负极添加剂还包含Na₂O时,循环特性易于进一步提高。此时,Na易于从负极添加剂向电解液中溶出,Na溶出了的负极添加剂的反应活性变高,易于与氟化氢反应而形成氟化物,从而氟化氢导致的含硅材料的溶解劣化被更有效地抑制。另外,由负极添加剂溶出的Na可能成为随着充放电而在负极活性物质表面形成的SEI(Solid Electrolyte Interphase)覆膜的构成组分。与Li单独的SEI覆膜相比,同时包含Li和Na的SEI覆膜的电阻易于降低。根据以上可以推测,循环特性更易于提高。

[0032] 相对于负极合剂的总量(100质量%),负极合剂中的负极添加剂的含量小于8质量%即可,优选为7质量%以下,更优选为0.3质量%以上且7质量%以下,进一步优选为0.4质量%以上且2质量%以下。相对于负极合剂的总量,负极合剂中的负极添加剂的含量为0.3质量%以上时,易于得到氟化氢的捕集效果。相对于负极合剂的总量,负极合剂中的负极添加剂的含量为7质量%以下时,易于平衡性良好地得到氟化氢的捕集效果及负极浆料向碱性的偏移的抑制效果。

[0033] 负极合剂中的负极添加剂的含量(相对于负极合剂的总量的量)可以通过以下的方法求出。例如,可以从质量已知的负极合剂的试样中将负极添加剂分离,求出其质量,从

而求出占负极合剂的试样的比例。可以用已知的方法将负极添加剂颗粒、负极添加剂颗粒与含硅材料颗粒的混合物从负极合剂中分离。

[0034] 与求出上述的负极添加剂中的第2族元素的氧化物的含量的情况同样地,也可使用试样截面的图像(反射电子图像等)求出负极添加剂颗粒与含硅材料颗粒的质量比。通过粒径及颗粒内部的观察,将负极添加剂颗粒和含硅材料颗粒区分,求出负极添加剂颗粒与含硅材料颗粒的面积比。负极添加剂的组成通过AES分析求出。对于含硅材料,通过AES分析求出基质相的组成,及通过Si-NMR求出基质相中分散的硅颗粒的含量。根据组成求出各材料的比重。基于上述求得的各值,求出负极合剂中的负极添加剂的含量。需要说明的是,也可将负极添加剂颗粒与含硅材料颗粒的面积比视作体积比。

[0035] (丙烯酸类树脂)

[0036] 丙烯酸类树脂至少包含(甲基)丙烯酸盐的单元。需要说明的是,本说明书中,“(甲基)丙烯酸”的含义为选自由“丙烯酸”及“甲基丙烯酸”组成的组中的至少1种。负极浆料中,丙烯酸类树脂可以包含(甲基)丙烯酸的单元及(甲基)丙烯酸盐的单元这两者。(甲基)丙烯酸为弱酸,(甲基)丙烯酸盐为弱酸的盐,因此对于碱性的负极添加剂,丙烯酸类树脂可以发挥缓冲作用。因此,负极添加剂导致的负极浆料向碱性的偏移被抑制。丙烯酸类树脂在负极合剂中可以兼作粘结剂并发挥作用。

[0037] 丙烯酸类树脂中包含的羧基之中,羧基的氢原子被碱金属原子等取代的比例(以下称作取代率。)优选为70%以上且80%以下,更优选为90%以上。使负极浆料包含上述范围的取代率的丙烯酸类树脂时,易于发挥基于丙烯酸类树脂的缓冲作用,负极添加剂导致的负极浆料向碱性的偏移被高效地抑制。另外,易于制备负极浆料,有利于电池特性的改善。

[0038] 作为(甲基)丙烯酸盐,可例示出锂盐、钠盐等碱金属盐、铵盐等。其中,从降低内阻等观点来看,优选(甲基)丙烯酸的锂盐,更优选丙烯酸的锂盐。

[0039] 更具体而言,丙烯酸类树脂为至少包含(甲基)丙烯酸的单元及(甲基)丙烯酸盐的单元中的(甲基)丙烯酸盐的单元的聚合物。聚合物也可至少仅包含(甲基)丙烯酸的单元及(甲基)丙烯酸盐的单元中的(甲基)丙烯酸盐的单元作为重复单元。聚合物也可包含除(甲基)丙烯酸的单元及(甲基)丙烯酸盐的单元以外的其他单元。作为其他单元,可举出乙烯单元等。聚合物中,(甲基)丙烯酸的单元及(甲基)丙烯酸盐的单元的总计例如优选为50mol%以上,更优选为80mol%以上。

[0040] 作为丙烯酸类树脂的具体例,可举出聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、包含丙烯酸和/或甲基丙烯酸的重复单元的共聚物(丙烯酸-甲基丙烯酸共聚物、乙烯-丙烯酸共聚物等)的盐(取代率90%以上)等。这些可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0041] 丙烯酸类树脂的重均分子量优选为3000以上且10000000以下。丙烯酸类树脂的重均分子量为上述范围内时,可以充分地得到基于丙烯酸类树脂的循环特性的提高效果及内阻的降低效果,并且负极浆料的凝胶化(粘度上升)被抑制,易于制作负极。

[0042] 每100质量份负极活性物质中,负极合剂中的丙烯酸类树脂的含量可以为0.2质量份以上且2质量份以下,也可以为0.4质量份以上且1.5质量份以下。每100质量份负极活性物质中,负极合剂中的丙烯酸类树脂的含量为0.2质量份以上时,可以充分地得到抑制负极合剂向碱性的偏移的效果。每100质量份负极活性物质中,负极合剂中的丙烯酸类树脂的含

量为2质量份以下时,伴随充放电的重复的负极活性物质颗粒之间、负极活性物质颗粒(负极合剂层)与负极集电体之间的接触电阻的增大被抑制。另外,可以降低负极浆料的粘度,易于制备负极浆料。负极活性物质质量得到充分地确保、易于进行高容量化。

[0043] (负极活性物质)

[0044] 负极活性物质包含能够电化学地吸储及释放锂离子的含硅材料。含硅材料对于电池的高容量化是有利的。

[0045] (第1复合材料)

[0046] 含硅材料也可以为具有硅酸盐相、和硅酸盐相内分散的硅颗粒的第1复合材料,所述硅酸盐相包含选自自由碱金属元素及第2族元素组成的组中的至少1种。通过控制硅酸盐相中分散的硅颗粒量,能够进行进一步的高容量化。硅颗粒分散在硅酸盐相内,因此充放电时的第1复合材料的膨胀收缩被抑制。因此,第1复合材料对于电池的高容量化及循环特性的提高是有利的。

[0047] 以下,对第1复合材料进行详细叙述。

[0048] (硅颗粒)

[0049] 从抑制硅颗粒自身的龟裂的观点来看,在初次充电前,硅颗粒的平均粒径优选为500nm以下,更优选为200nm以下,进一步优选为50nm以下。初次充电后,硅颗粒的平均粒径优选为400nm以下,更优选为100nm以下。通过对硅颗粒进行微细化,充放电时的体积变化变小,第1复合材料的结构稳定性进一步提高。

[0050] 硅颗粒的平均粒径通过观察第1复合材料的截面SEM(扫描型电子显微镜)照片来测定。具体而言,硅颗粒的平均粒径可以取任意100个硅颗粒的最大直径的平均值而求出。

[0051] 从高容量化的观点来看,第1复合材料中的硅颗粒的含量优选为30质量%以上,更优选为35质量%以上,进一步优选为55质量%以上。此时,锂离子的扩散性良好,易于得到优异的负载特性。另一方面,从提高循环特性的观点来看,第1复合材料中的硅颗粒的含量优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下。此时,未被硅酸盐相覆盖而露出的硅颗粒的表面减少,易于抑制电解液与硅颗粒的反应。

[0052] 硅颗粒的含量可以通过Si-NMR测定。以下,示出Si-NMR的理想的测定条件。

[0053] 测定装置:Varian, Inc. 制、固体核磁共振波谱测定装置(INOVA-400)

[0054] 探针:Varian 7mm CPMAS-2

[0055] MAS:4.2kHz

[0056] MAS速度:4kHz

[0057] 脉冲:DD(45°脉冲+信号捕获时间1H解耦)

[0058] 重复时间:1200秒

[0059] 观测宽度:100kHz

[0060] 观测中心:-100ppm附近

[0061] 信号捕获时间:0.05秒

[0062] 累积次数:560

[0063] 试样量:207.6mg

[0064] 硅酸盐相内分散的硅颗粒具有硅(Si)单独的颗粒状的相,并由单个或多个微晶构成。硅颗粒的微晶尺寸优选为30nm以下。硅颗粒的微晶尺寸为30nm以下时,可以减小伴随充

放电的硅颗粒的膨胀收缩导致的体积变化量,循环特性进一步提高。例如,硅颗粒收缩时,硅颗粒的周围形成空隙,该颗粒与周围的触点减少,由此该颗粒的孤立被抑制,该颗粒的孤立导致的充放电效率的降低被抑制。硅颗粒的微晶尺寸的下限值没有特别限定,例如为5nm以上。

[0065] 另外,硅颗粒的微晶尺寸更优选为10nm以上且30nm以下,进一步优选为15nm以上且25nm以下。硅颗粒的微晶尺寸为10nm以上时,可以将硅颗粒的表面积抑制为较小,因此难以产生伴随不可逆容量的生成的硅颗粒的劣化。

[0066] 硅颗粒的微晶尺寸根据归属于硅颗粒的X射线衍射(XRD)图案的Si(111)面的衍射峰的半值宽度并通过谢勒式计算。

[0067] (硅酸盐相)

[0068] 硅酸盐相包含碱金属元素(长周期型周期表的氢以外的第1族元素)及长周期型周期表的第2族元素中的至少一者。碱金属元素包含锂(Li)、钾(K)、钠(Na)等。第2族元素包含镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)等。硅酸盐相至少包含:碱金属元素及第2族元素中的至少一种元素;硅(Si);和氧(O)。硅酸盐相也可包含铝(Al)、硼(B)、镧(La)、磷(P)、锆(Zr)、钛(Ti)、铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、锰(Mn)、铜(Cu)、钼(Mo)、锌(Zn)等作为其他元素。

[0069] 从不可逆容量小、初始的充放电效率高的方面来看,硅酸盐相优选为包含锂的硅酸盐相(以下也称作锂硅酸盐相)。即,第1复合材料优选包含锂硅酸盐相和锂硅酸盐相内分散的硅颗粒的复合材料(以下也称作LSX或负极材料LSX。)。锂硅酸盐相至少包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)。锂硅酸盐相中O相对于Si的原子比:O/Si例如大于2且小于4。O/Si大于2且小于4(后述式中的z为 $0 < z < 2$)时,从稳定性、锂离子传导性的方面来看是有利的。优选O/Si大于2且小于3(后述式中的z为 $0 < z < 1$)。锂硅酸盐相中Li相对于Si的原子比:Li/Si例如大于0且小于4。锂硅酸盐相中除Li、Si及O以外,也可包含上述的其他元素。

[0070] 锂硅酸盐相例如可以具有式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)所示的组成。从稳定性、制作容易性、锂离子传导性等观点来看,z优选满足 $0 < z < 1$ 的关系,更优选 $z = 1/2$ 。

[0071] LSX的锂硅酸盐相与 SiO_x 的 SiO_2 相相比,能够与锂反应的位点少。因此,LSX与 SiO_x 相比,难以产生伴随充放电的不可逆容量。使锂硅酸盐相内分散硅颗粒时,在充放电的初始,可以得到优异的充放电效率。另外,可以使硅颗粒的含量任意变化,因此可以设计高容量的负极。

[0072] 负极材料LSX的锂硅酸盐相的组成例如可以通过以下的方法分析。

[0073] 分解电池,取出负极,用碳酸亚乙酯等非水溶剂清洗并干燥后,利用截面抛光仪(CP)进行负极合剂层的截面加工,得到试样。使用场发射型扫描型电子显微镜(FE-SEM),得到试样截面的反射电子图像,观察LSX颗粒的截面。使用俄歇电子能谱(AES)分析装置,对观察的LSX颗粒的锂硅酸盐进行元素的定性定量分析(加速电压10kV、束电流10nA)。基于得到的锂(Li)、硅(Si)、氧(O)、其他元素的含量,求出锂硅酸盐相的组成。

[0074] 需要说明的是,LSX颗粒的平均粒径(5 μm 以上且10 μm 以下左右)比负极添加剂颗粒的平均粒径(0.3 μm 以上且3 μm 以下左右)大,LSX颗粒的内部分散有硅颗粒。因此,通过粒径及颗粒内部的观察,能够区分LSX颗粒和负极添加剂颗粒。

[0075] 上述的试样的截面观察、分析中,为了防止Li的扩散,试样的固定中使用碳试样台即可。为了不使试样截面变质,使用不将试样暴露于大气并进行保持输送的转移容器即可。

[0076] 第1复合材料优选形成为平均粒径 $5\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下、进一步优选形成为 $7\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下的颗粒状材料(以下也称作第1颗粒。)。上述粒径范围时,易于缓和伴随充放电的第1复合材料的体积变化引起的应力,易于得到良好的循环特性。第1颗粒的表面积也变得适度,与电解液的副反应导致的容量降低也被抑制。

[0077] 第1颗粒的平均粒径含义为用激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积累积值为50%的粒径(体积平均粒径)。测定装置可以使用例如株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。

[0078] 第1颗粒优选具备覆盖其表面的至少一部分的导电性材料。硅酸盐相缺乏电子传导性,因此第1颗粒的导电性也趋于降低。通过用导电性材料覆盖表面,可以使导电性飞跃性地提高。导电层优选实质上不影响第1颗粒的平均粒径的程度的薄厚。

[0079] (第2复合材料)

[0080] 含硅材料也可以为具备 SiO_2 相和 SiO_x 相内分散的硅颗粒的第2复合材料。第2复合材料用 SiO_x 表示,满足 $0 < x < 2$ 。X可以为0.5以上且1.5以下。从充电时的膨胀小的方面来看,第2复合材料是有利的。

[0081] (碳材料)

[0082] 负极活性物质还可以包含电化学地吸储及释放锂离子的碳材料。碳材料与含硅材料相比,充放电时的膨胀收缩的程度小。通过并用含硅材料和碳材料,在重复充放电时,可以更良好地维持负极活性物质颗粒之间及负极合剂层与负极集电体之间的接触状态。即,可以将含硅材料的高容量赋予负极并且提高循环特性。从高容量化及循环特性提高的观点来看,含硅材料与碳材料的总计中的碳材料的比例优选为98质量%以下,更优选为70质量%以上且98质量%以下,进一步优选为75质量%以上且95质量%以下。

[0083] 作为负极活性物质中使用的碳材料,可例示出例如石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)等。其中,优选充放电的稳定性优异、不可逆容量少的石墨。石墨含义为具有石墨型晶体结构的材料,包括例如天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等。碳材料可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0084] (非水电解液二次电池)

[0085] 另外,本发明的实施方式的非水电解液二次电池具备正极、负极和非水电解液,负极可以使用上述的具备负极合剂的负极。

[0086] 以下,对非水电解液二次电池进行详细叙述。

[0087] [负极]

[0088] 负极也可具备负极集电体和负载于负极集电体的表面的负极合剂层。负极合剂层可以通过使包含含硅材料、负极添加剂和丙烯酸类树脂的负极合剂分散在水中而制备负极浆料,将负极浆料涂布在负极集电体的表面,并使其干燥来形成。通过使负极合剂(负极浆料)包含丙烯酸类树脂,负极添加剂导致的负极浆料向碱性的偏移被抑制。根据需要也可对干燥后的涂膜进行轧制。负极合剂层可以形成在负极集电体的一个表面,也可形成在两个表面。

[0089] 负极合剂包含负极活性物质、负极添加剂和丙烯酸类树脂作为必须成分。负极合剂可以包含除丙烯酸类树脂以外的粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。负极活性物质至少包含含硅材料,还可以包含碳材料。

[0090] 作为负极集电体,可以使用无孔的导电性基板(金属箔等)、多孔性的导电性基板(网眼体、网状体、冲孔片等)。作为负极集电体的材质,可例示出不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。负极集电体的厚度没有特别限定,从负极的强度与轻量化的平衡的观点来看,优选为 $1 \sim 50\mu\text{m}$, $5 \sim 20\mu\text{m}$ 是更理想的。

[0091] 作为除丙烯酸类树脂以外的粘结剂,可例示出例如聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)等氟树脂;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;芳纶树脂等聚酰胺树脂;聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等聚酰亚胺树脂;聚丙烯酸、聚丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物等丙烯酸类树脂;聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯等乙烯基树脂;聚乙烯吡咯烷酮;聚醚砜;苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)等橡胶状材料等。除丙烯酸类树脂以外的粘结剂可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0092] 作为导电剂,可例示出例如乙炔黑、碳纳米管等碳类;碳纤维、金属纤维等导电性纤维类;氟化碳;铝等的金属粉末类;氧化锌、钛酸钾等导电性晶须类;氧化钛等导电性金属氧化物;苯衍生物等有机导电性材料等。导电剂可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0093] 作为增稠剂,可举出例如羧甲基纤维素(CMC)及其改性体(也包含Na盐等盐)、甲基纤维素等纤维素衍生物(纤维素醚等);聚乙烯醇等具有乙酸乙烯酯单元的聚合物的皂化物;聚醚(聚环氧乙烷等聚环氧烷等)等。增稠剂可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0094] 作为负极浆料的分散介质,可以使用极性的分散介质,可以使用例如水、乙醇等醇、四氢呋喃等醚、二甲基甲酰胺等酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。分散介质可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0095] [正极]

[0096] 正极例如可以具备正极集电体和正极集电体的表面形成的正极合剂层。正极合剂层可以通过将使正极合剂分散在分散介质中而成的正极浆料涂布在正极集电体的表面,并使其干燥来形成。根据需要也可对干燥后的涂膜进行轧制。正极合剂层可以形成在正极集电体的一个表面,也可形成在两个表面。正极合剂包含正极活性物质作为必须成分,可以包含粘结剂、导电剂等作为任意成分。作为正极浆料的分散介质,可以使用负极浆料中例示的那些。

[0097] 作为正极活性物质,可以使用例如含锂复合氧化物。可举出例如 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M为选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B组成的组中的至少1种)。此处, $a=0 \sim 1.2$ 、 $b=0 \sim 0.9$ 、 $c=2.0 \sim 2.3$ 。需要说明的是,示出锂的摩尔比的a值会随充放电而增减。

[0098] 其中,优选 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ (M为选自Mn、Co及Al组成的组中的至少1种, $0 < a \leq 1.2$ 、 $0.3 \leq b \leq 1$)所示的锂镍复合氧化物。从高容量化的观点来看,更优选满足 $0.85 \leq b \leq 1$ 。从晶体结构的稳定性的观点来看,进一步优选包含Co及Al作为M的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0 < a \leq 1.2$ 、 $0.85 \leq b < 1$ 、 $0 < c < 0.15$ 、 $0 < d \leq 0.1$ 、 $b+c+d=1$)。

[0099] 作为粘结剂及导电剂,可以使用与负极中例示的相同的那些。作为粘结剂,也可使用丙烯酸类树脂。作为导电剂,也可使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0100] 正极集电体的形状及厚度可以按照依据负极集电体的形状及范围分别选择。作为正极集电体的材质,可例示出例如不锈钢、铝、铝合金、钛等。

[0101] [非水电解液]

[0102] 非水电解液包含非水溶剂和非水溶剂中溶解的锂盐。非水电解液中的锂盐的浓度例如优选为0.5mol/L以上且2mol/L以下。通过将锂盐浓度设为上述范围,可以得到离子传导性优异、具有适度的粘性的非水电解液。但是,锂盐浓度并不限定于上述。

[0103] 作为锂盐,可举出例如 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、低级脂肪族羧酸锂、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、硼酸盐类、酰亚胺盐类等。作为硼酸盐类,可举出双(1,2-苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,3-萘二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,2'-联苯二醇酸根(2-)-0,0')硼酸锂、双(5-氟-2-醇酸根-1-苯磺酸-0,0')硼酸锂等。作为酰亚胺盐类,可举出双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LFSI)、双三氟甲磺酸酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、三氟甲磺酸九氟丁磺酸酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)、双五氟乙磺酸酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)等。这些之中,优选 LiPF_6 。 LiPF_6 易于在外装罐等构成电池的构件的表面形成钝化膜。通过钝化膜可以保护上述构件。锂盐可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0104] 作为非水溶剂,可以使用例如环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。作为链状碳酸酯,可举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯,可举出 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯(GVL)等。作为链状羧酸酯,可举出甲酸甲酯、甲酸乙酯、甲酸丙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯等。非水溶剂可以单独使用一种,也可组合使用两种以上。

[0105] [分隔件]

[0106] 通常,使分隔件插入正极与负极之间是理想的。分隔件的离子透过度高,具备适度的机械强度及绝缘性。作为分隔件,可以使用微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质,优选聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0107] 作为非水电解液二次电池的结构的一个例子,可举出正极及负极借助分隔件卷绕而成的电极组和非水电解液被收纳在外壳体中的结构。或者,也可应用正极及负极借助分隔件层叠而成的层叠型的电极组等其他方式的电极组来代替卷绕型的电极组。非水电解液二次电池例如为圆筒型、方型、硬币型、按钮型、层压型等方式均可。

[0108] 以下,边参照图1边对本发明的非水电解液二次电池的一个例子的方形的非水电解液二次电池的结构进行说明。图1为对本发明的一个实施方式的非水电解液二次电池的局部进行剖切的示意立体图。

[0109] 电池具备有底方形的电池壳体4和电池壳体4内收纳的电极组1及电解液(未图示)。电极组1具有长条带状的负极、长条带状的正极、和在它们之间插入且防止直接接触的分隔件。电极组1通过以平板状的卷芯为中心对负极、正极及分隔件进行卷绕,并将卷芯拔出而形成。

[0110] 负极引线3的一端通过焊接等安装在负极的负极集电体上。负极引线3的另一端借助树脂制的绝缘板(未图示)与设置在封口板5的负极端子6电连接。负极端子6通过树脂制的垫片7与封口板5绝缘。正极引线2的一端通过焊接等安装在正极的正极集电体上。正极引

线2的另一端借助绝缘板与封口板5的背面连接。即,正极引线2与兼作正极端子的电池外壳4电连接。绝缘板将电极组1与封口板5隔离,并将负极引线3与电池外壳4隔离。封口板5的周缘与电池外壳4的开口端部嵌合,嵌合部被激光焊接。如此,电池外壳4的开口部被封口板5封口。设置在封口板5的电解液的注入孔被封栓8封堵。

[0111] 实施例

[0112] 以下,对本发明的实施例进行具体说明,但本发明并不限于以下的实施例。

[0113] 《实施例1》

[0114] [负极的制作]

[0115] 在负极合剂中添加水后,使用混合机(PRIMIX Corporation制、T.K.HIVIS MIX)搅拌,制备负极浆料。负极合剂使用负极活性物质、负极添加剂、聚丙烯酸的锂盐(PAA-Li)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)与苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)的混合物。

[0116] 负极活性物质使用含硅材料与石墨的混合物。将含硅材料与石墨的总计中的石墨的比例设为95质量%。含硅材料中,使用 $\text{SiO}(x=1)$ 的颗粒(平均粒径 $5\sim 10\mu\text{m}$)作为第2复合材料。

[0117] 负极添加剂使用包含二氧化硅(SiO_2)、属于碱金属元素的氧化物的 Li_2O 、和属于第2族元素的氧化物的 CaO 的粉末状的玻璃(平均粒径 $1\mu\text{m}$)。负极添加剂中的 SiO_2 、 Li_2O 及 CaO 的含量分别设为74.4质量%、8.2质量%及17.4质量%。需要说明的是,表1~表3中的 SiO_2 含量的“Bal.”表示余量。每100质量份负极活性物质中,将负极合剂中的负极添加剂的含量设为0.5质量份。

[0118] PAA-Li使用取代率为100%者。每100质量份负极活性物质中,将负极合剂中的PAA-Li的含量设为0.7质量份。每100质量份负极活性物质中,将负极合剂中的CMC-Na的含量设为1质量份。每100质量份负极活性物质中,将负极合剂中的SBR的含量设为1质量份。

[0119] 接着,以每 1m^2 铜箔的表面的负极合剂的质量成为190g的方式涂布负极浆料,使涂膜干燥后进行轧制,在铜箔的两面形成密度 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的负极合剂层,得到负极。

[0120] [正极的制作]

[0121] 以95:2.5:2.5的质量比混合锂镍复合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)、乙炔黑和聚偏二氟乙烯,添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)后,使用混合机(PRIMIX Corporation制、T.K.HIVIS MIX)搅拌,制备正极浆料。接着,在铝箔的表面涂布正极浆料,使涂膜干燥后进行轧制,在铝箔的两面形成密度 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极合剂层,得到正极。

[0122] [非水电解液的制备]

[0123] 使锂盐溶解在非水溶剂中来制备非水电解液。非水溶剂使用以3:7的体积比混合有碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的溶剂。锂盐使用 LiPF_6 。非水电解液中的 LiPF_6 的浓度设为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 。

[0124] [非水电解液二次电池的制作]

[0125] 在各电极上分别安装极耳,通过以极耳位于最外周部的方式,借助分隔件将正极及负极卷绕为漩涡状来制作电极组。将电极组插入铝层压薄膜制的外壳体内,在 105°C 下真空干燥2小时后,注入非水电解液,将外壳体的开口部密封,得到电池A1。

[0126] 对上述制作的负极浆料及电池,进行以下的评价。

[0127] [评价1:负极浆料的pH]

[0128] 准备电池A1的制作时使用的负极浆料,测定25℃的负极浆料的pH。

[0129] [评价2:150次循环时的容量维持率]

[0130] 对电池A1,以0.3It (990mA)的电流进行恒定电流充电至电压为4.2V,之后,以4.2V的恒定电压进行恒定电压充电至电流为0.015It (50mA)。之后,以0.3It (990mA)的电流进行恒定电流放电至电压为2.75V。充电与放电之间的暂停时间设为10分钟。充放电在25℃的环境下进行。

[0131] 按上述的条件重复充放电。以第150次循环的放电容量相对于第1次循环的放电容量的比例作为容量维持率求出。容量维持率以将电池B1的容量维持率设为100的指数的形式表示。

[0132] 《实施例2》

[0133] 除将负极添加剂中的各成分的含量设为表1示出的值以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池A2~A6。需要说明的是,表1中的负极添加剂中的各成分的含量为相对于负极添加剂的总量的质量比例(质量%)。另外,表1中, Li_2O 及 Na_2O 为碱金属元素的氧化物, BaO 、 CaO 及 MgO 为第2族元素的氧化物。

[0134] 《比较例1》

[0135] 除不使负极合剂包含负极添加剂及PAA-Li以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池B1。除不使负极合剂包含PAA-Li以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池B2。除不使负极合剂包含负极添加剂以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池B3。除将负极添加剂中的各成分的含量设为表1示出的值以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池B4~B5。通过与电池A1同样的方法评价电池B1~B5。

[0136] 将电池A1~A6、B1~B5的评价结果示于表1。

[0137] [表1]

[0138]

电池编号	负极活性物质							PAA-Li 含量 (质量份)	负极 添加剂 含量 (质量份)	负极添加剂的各成分 含量 (质量%)							评价	
	石墨 含量 (质量%)	含硅材料		SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	BaO			CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	负极 浆料 pH	容量 维持率 (指数)			
		种类	含量 (质量%)															
B1	95	SiO	5	—	—	—	—	—	—	—	—	8.5	100					
B2	95	SiO	5	Bal.	8.2	—	—	17.4	—	—	—	10.0	102					
B3	95	SiO	5	—	—	—	—	—	—	—	—	8.1	103					
B4	95	SiO	5	Bal.	0.5	—	—	31.0	—	3.2	11.2	9.3	110					
A1	95	SiO	5	Bal.	8.2	—	—	17.4	—	—	—	8.6	125					
A2	95	SiO	5	Bal.	7.5	—	—	15.9	—	3.4	11.9	9.1	122					
A3	95	SiO	5	Bal.	8.2	—	—	10.2	—	—	—	8.6	120					
A4	95	SiO	5	Bal.	8.1	—	—	5.1	—	—	—	8.5	117					
A5	95	SiO	5	Bal.	8.1	—	—	3.0	—	—	—	8.2	116					
B5	95	SiO	5	Bal.	1.0	—	65.0	—	—	2.0	2.5	9.4	109					
A6	95	SiO	5	Bal.	7.1	—	19.4	—	—	—	—	8.5	120					

[0139] 相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的第2族元素的氧化物(CaO)的含量小于20质量%的电池A1中,得到高容量维持率,循环特性大幅提高。电池A1中,相对于电池B1的容量维持率的改善幅度非常大,为25%,与相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的第2族元素的氧化物(CaO)的含量为20质量%以上的电池B4相比,相对于电池B1的容量维持率的改善幅度大幅增大。电池B4中,相对于电池B1的容量维持率的改善幅度小至10%。

[0140] 电池A1的制作时使用的负极浆料的pH比电池B4的制作时使用的负极浆料低,相对于电池B2的制作时使用的负极浆料的pH的降低幅度大。

[0141] 与相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的第2族元素的氧化物(BaO)的含量为20质量%以上的电池B5相比,相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的第2族元素的氧化物(BaO)的含量小于20质量%的电池A6中,相对于电池B1的容量维持率的改善幅度大幅增大。

[0142] 与相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的第2族元素的氧化物(CaO)的含量为20质量%以上的电池B4相比,相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的第2族元素的氧化物(CaO)的含量小于20质量%的电池A2~A6中,相对于电池B1的容量维持率的改善幅度也大幅增大。其中,相对于负极添加剂的总量,负极添加剂中的CaO的含量为10质量%以上且19.5质量%以下的电池A1~A3中,得到120以上的高容量维持率。

[0143] 使用不包含负极添加剂及PAA-Li的负极合剂的电池B1中,得到低容量维持率。使负极合剂包含负极添加剂,但不包含PAA-Li的电池B2中,通过负极添加剂,氟化氢减少,相反地,负极浆料向碱性偏移从而含硅材料劣化,因此循环特性几乎没有提高。使负极合剂包含PAA-Li,但未使负极合剂包含负极添加剂的电池B3中,PAA-Li作为粘结剂起作用,但通过氟化氢,含硅材料劣化,因此循环特性几乎没有提高。

[0144] 电池B2的制作时使用的负极浆料中,使负极合剂包含负极添加剂,因此与电池B1的制作时使用的负极浆料相比,得到高pH。电池A1~A6的制作时使用的负极浆料中,使负极合剂同时包含负极添加剂和PAA-Li,因此与电池B2的制作时使用的负极浆料相比,得到低pH。

[0145] 《实施例3》

[0146] 除将负极添加剂中的各成分的含量设为表2示出的值以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池A7~A8,并进行评价。将评价结果示于表2。需要说明的是,表2中的负极添加剂中的各成分的含量为相对于负极添加剂的总量的质量比例(质量%)。另外,表2中, Li_2O 及 Na_2O 为碱金属元素的氧化物, BaO 、 CaO 及 MgO 为第2族元素的氧化物。

[0147] 《实施例4》

[0148] [负极材料LSX的制备]

[0149] 将二氧化硅和碳酸锂以原子比:Si/Li成为1.05的方式混合,通过在950℃空气对混合物进行10小时烧成,得到 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($z=1/2$)所示的锂硅酸盐。以平均粒径成为10 μm 的方式将得到的锂硅酸盐粉碎。

[0150] 以45:55的质量比混合平均粒径10 μm 的锂硅酸盐($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)和原料硅(3N、平均粒径10 μm)。将混合物填充在行星式球磨机(Fritsch公司制、P-5)的罐(SUS制、容积:500mL)中,在罐中放入24个SUS制球(直径20mm)关闭盖,在非活性气氛中,以200rpm将混合物粉碎处理50小时。

[0151] 接着,在非活性气氛中取出粉末状的混合物,在非活性气氛中,以通过热压机施加压力的状态,在800℃下烧成4小时,得到混合物的烧结体(负极材料LSX)。

[0152] 之后,粉碎负极材料LSX,通过40 μm 的筛网后,将得到的LSX颗粒与煤沥青(JFE化工株式会社制、MCP250)混合,在非活性气氛下,以800℃烧成混合物,在LSX颗粒的表面形成包含导电性碳的导电层。相对于LSX颗粒与导电层的总质量,导电层的覆盖量为5质量%。之

后,使用筛,得到具有导电层的LSX颗粒(平均粒径5 μ m)。

[0153] 通过LSX颗粒的XRD分析,根据归属于Si(111)面的衍射峰,并用谢勒式计算的硅颗粒的微晶尺寸为15nm。通过Si-NMR测定的LSX颗粒中的硅颗粒的含量为55质量%。

[0154] 除含硅材料中使用具有上述得到的导电层的LSX作为第1复合材料以外,通过与电池A1、A7及A8同样的方法,分别制作电池C1~C3,并进行评价。将评价结果示于表2。

[0155] [表2]

[0156]

电池编号	负极活性物质						PAA-Li含量 (质量份)	负极添加剂含量 (质量份)	负极添加剂的各成分 含量(质量%)							评价	
	石墨含量 (质量%)	含硅材料		SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O			BaO	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	负极浆料pH	容量维持率 (指数)		
		种类	含量 (质量%)														
	95	SiO	5	Bal.	8.2	—			—	17.4	—	—	—	8.6	125		
A7	95	SiO	5	Bal.	5.3	5.5	—	16.9	—	—	—	8.4	135				
A8	95	SiO	5	Bal.	—	15.6	—	16.0	—	—	—	8.3	140				
C1	95	LSX	5	Bal.	8.2	—	—	17.4	—	—	—	8.5	145				
C2	95	LSX	5	Bal.	5.3	5.5	—	16.9	—	—	—	8.5	149				
C3	95	LSX	5	Bal.	—	15.6	—	16.0	—	—	—	8.6	148				

[0157] 电池A1、A7~A8均得到高容量维持率。其中,使用包含Na₂O的负极添加剂的电池A7~A8中,得到135以上的、更高的容量维持率。

[0158] 与含硅材料中使用SiO的电池A1、A7~A8相比,含硅材料中使用LSX的电池C1~C3得到更高的容量维持率。其中,使用包含Na₂O的负极添加剂的电池C2~C3中,得到约150的、特别高的容量维持率。

[0159] 《实施例5》

[0160] 除将负极合剂中的PAA-Li的含量设为表3示出的值以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池A9~A10,并进行评价。需要说明的是,表3中的PAA-Li的含量为每100质量份负极活性物质中的量(质量份)。

[0161] 除将负极合剂中的负极添加剂的含量设为表3示出的值以外,通过与电池A1同样的方法,制作电池A11~A12,并进行评价。需要说明的是,表3中的负极添加剂的含量为每100质量份负极活性物质中的量(质量份)。

[0162] 通过与电池A1同样的方法评价电池A9~A12。将评价结果示于表3。

[0163] [表3]

[0164]

电池 编号	负极							评价					
	负极活性物质		PAA-Li 含量 (质量份)	负极 添加剂 含量 (质量份)	负极添加剂的各成分 含量 (质量%)					负极 浆料 pH	容量 维持率 (指数)		
	石墨 含量 (质量%)	含硅材料 种类			SiO ₂	Li ₂ O	Na ₂ O	BaO	CaO			MgO	Al ₂ O ₃
			含量 (质量%)										
A1	95	SiO	5	0.7	0.5	Bal.	8.2	—	17.4	—	—	8.3	125
A9	95	SiO	5	0.4	0.5	Bal.	8.2	—	17.4	—	—	8.6	120
A10	95	SiO	5	1.5	0.5	Bal.	8.2	—	17.4	—	—	8.0	124
A11	95	SiO	5	0.7	1.0	Bal.	8.2	—	17.4	—	—	8.8	124
A12	95	SiO	5	0.7	2.0	Bal.	8.2	—	17.4	—	—	8.9	125

[0165] 每100质量份负极活性物质中,负极合剂中的PAA-Li的含量为0.2质量份以上且

2.0质量份以下的电池A1、A9~A10中,得到高容量维持率,循环特性提高。相对于负极合剂的总量,负极合剂中的负极添加剂的含量为0.3质量%以上且7质量%以下的电池A1、A11~A12中,得到高容量维持率。

[0166] 产业上的可利用性

[0167] 本发明的非水电解液二次电池在移动通信设备、便携式电子设备等的主电源中是有用的。

[0168] 通过目前的优选方式对本发明进行了说明,但并不对该公开进行限定性地解释。通过阅读上述公开,各种变形及改变对于本领域技术人员而言是显而易见的。

[0169] 附图标记说明

[0170] 1:电极组、2:正极引线、3:负极引线、4:电池壳体、5:封口板、6:负极端子、7:垫片、8:封栓。

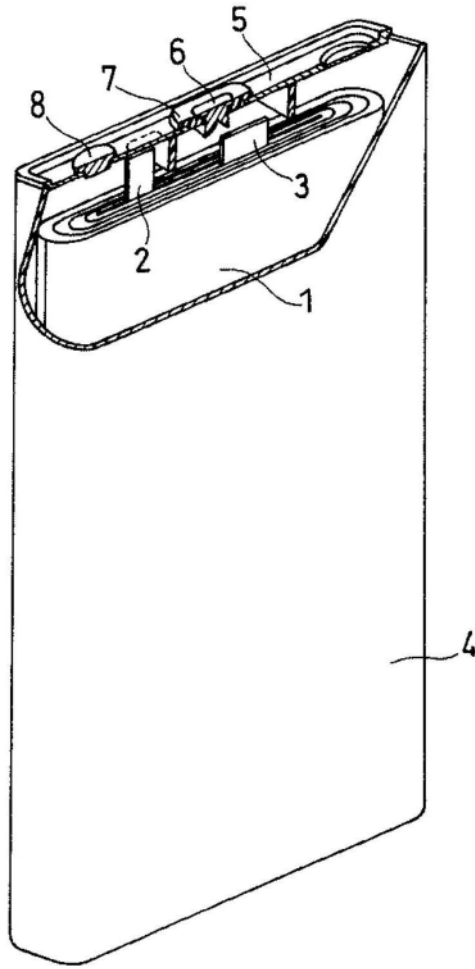


图1