



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117716530 A

(43) 申请公布日 2024.03.15

(21) 申请号 202280047672.0

(22) 申请日 2022.07.12

(30) 优先权数据

2021-126168 2021.07.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.01.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/027389 2022.07.12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/008177 JA 2023.02.02

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 黑田雄太 佐藤阳祐 加藤圭衣子

(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 4/133 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

权利要求书1页 说明书14页 附图1页

(54) 发明名称

二次电池用负极和二次电池

(57) 摘要

一种二次电池用负极,其具备:负极集电体、和包含负极活性物质的负极复合材料层,负极活性物质包含:碳颗粒、和含Si颗粒,负极复合材料层的厚度方向上的Si的存在概率在前述负极复合材料层的面方向上的分布中, 1σ 区间的上限值 R_{max} 与下限值 R_{min} 之差即 $R_{max}-R_{min}$ 为20%以下。

1. 一种二次电池用负极, 其具备: 负极集电体、和包含负极活性物质的负极复合材料层,

所述负极活性物质包含: 碳颗粒、和含Si颗粒,

所述负极复合材料层的厚度方向上的Si元素的存在概率在所述负极复合材料层的面方向上的分布中, 1σ 区间的上限值 R_{max} 与下限值 R_{min} 之差即 $R_{max}-R_{min}$ 为20%以下。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用负极, 其中,

所述含Si颗粒包含第一颗粒,

所述第一颗粒具有: 碳相、和分散于所述碳相内的硅相。

3. 根据权利要求2所述的二次电池用负极, 其中, 所述碳相不含晶态碳。

4. 根据权利要求2或3所述的二次电池用负极, 其中, 所述含Si颗粒的DBP吸油量 (DBPB) 相对于所述碳颗粒的DBP吸油量 (DBPA) 之比即DBPB/DBPA为0.9以上且1.0以下。

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,

所述负极活性物质中,

所述碳颗粒的含有率为70质量%以上且95质量%以下,

所述含Si颗粒的含有率为5质量%以上且30质量%以下。

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,

所述含Si颗粒包含第二颗粒,

所述第二颗粒具有: 硅酸盐相、和分散于所述硅酸盐相内的硅相。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的二次电池用负极, 其中,

所述碳颗粒包含第三颗粒和第四颗粒,

所述第三颗粒的颗粒内部孔隙率为5%以下,

所述第四颗粒的颗粒内部孔隙率为8%以上且20%以下,

所述碳颗粒中, 所述第三颗粒的含有率为10质量%以上且80质量%以下。

8. 根据权利要求7所述的二次电池用负极, 其中,

将所述负极复合材料层沿厚度方向分成相同厚度的第1区域和第2区域时,

在远离所述负极集电体的所述第2区域中以比接近于所述负极集电体的所述第1区域还多的量包含所述第三颗粒。

9. 一种二次电池, 其具备: 正极、负极和非水电解质,

所述负极为权利要求1~8中任一项所述的二次电池用负极。

二次电池用负极和二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池用负极和二次电池。

背景技术

[0002] 专利文献1提出了一种锂二次电池,其特征在于,包含:负极、正极和非水电解质,所述负极是含有包含作为负极活性物质的硅的材料、负极导电剂和负极粘结剂的负极复合材料层在负极集电体的表面上烧结并配置而得到的,其中,上述负极活性物质中的充电前的平均粒径被限制为 $5.0\mu\text{m}$ 以上且 $15.0\mu\text{m}$ 以下,且使用石墨材料作为上述负极导电剂,且分别将以该石墨材料的平均粒径限制为 $2.5\mu\text{m}$ 以上且 $15.0\mu\text{m}$ 以下,上述石墨材料相对于上述负极活性物质的添加量限制为3质量%以上且20质量%以下,而且以上述正极相对于上述负极的理论电气容量比成为1.0以下的方式构成。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2007-73334号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 专利文献1的主要目的在于,提供能实现初始充放电效率的改善与充放电循环特性的进一步的改善的锂二次电池。然而,为了改善具有包含硅(Si)的负极的二次电池的循环特性,要求负极的进一步的改良。

[0008] 用于解决问题的方案

[0009] 本公开的一侧面涉及一种二次电池用负极,其具备:负极集电体、和包含负极活性物质的负极复合材料层,前述负极活性物质包含:碳颗粒、和含Si颗粒,前述负极复合材料层的厚度方向上的Si元素的存在概率在前述负极复合材料层的面方向上的分布中, 1σ 区间的上限值 R_{max} 与下限值 R_{min} 之差即 $R_{\text{max}}-R_{\text{min}}$ 为20%以下。

[0010] 本公开的另一侧面涉及一种二次电池,其具备:正极、上述负极和非水电解质。

[0011] 发明的效果

[0012] 根据本公开,可以改善具有包含硅(Si)的负极的二次电池的循环特性。

[0013] 将本发明的新特征记载于所附的权利要求书,但本发明的关于构成和内容这两者,与本发明的其他目的和特征一起,由参照了附图的以下的详细的说明进一步更好地理解。

附图说明

[0014] 图1为切去了本公开的一实施方式的非水系二次电池的一部分的立体图。

[0015] 图2为示出求出负极复合材料层的厚度方向上的Si元素的存在概率在负极复合材料层的面方向上的分布的方法的图像图。

具体实施方式

[0016] 以下,对本公开的二次电池用负极和二次电池的实施方式,列举例子进行说明,但本公开不限于以下中说明的例子。以下的说明中,有时示例具体的数值、材料,但只要得到本公开的效果就可以应用其他数值、材料。本说明书中,“数值A~数值B”这样的记载可以读作包含数值A和数值B在内的“数值A以上且数值B以下”。以下的说明中,示例涉及特定的物性、条件等的数值的下限和上限的情况下,下限只要不成为上限以上即可,可以任意组合所示例的下限的任意者与所示例的上限的任意者。示例多个材料的情况下,可以从其中选择1种而单独使用,也可以组合2种以上而使用。

[0017] 另外,本公开包含从所附的权利要求书中记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求中记载的事项的组合。亦即,只要不产生技术障碍就可以组合从所附权利要求书中记载的多个权利要求中任意选择的2个以上的权利要求中记载的事项。

[0018] 本公开的二次电池用负极具备:负极集电体、和包含负极活性物质的负极复合材料层。负极集电体由片状的导电性材料构成。负极复合材料层负载于负极集电体的一个或两者的表面。负极复合材料层通常为由负极复合材料构成的层(包含膜或薄膜)。负极复合材料包含负极活性物质作为必须成分。负极活性物质只要为通过锂离子的吸储和释放而可逆地体现容量的材料即可。负极活性物质包含:碳颗粒和含Si颗粒。负极活性物质也可以包含碳颗粒和含Si颗粒以外的材料,但碳颗粒与含Si颗粒的总计为主成分。例如,负极活性物质的50质量%以上或60质量%以上(例如70质量%以上或80质量%以上)可以为碳颗粒和含Si颗粒。

[0019] 碳颗粒可以具有结晶性,也可以为无定形,还可以分别具有结晶性和无定形的区域。碳颗粒可以具有导电性。作为具有结晶性的碳颗粒A,可以举出石墨、石墨与无定形碳的复合体等。石墨可以为天然石墨,也可以为人造石墨。无定形碳可以为硬碳,也可以为软碳,还可以为除此之外。需要说明的是,石墨是指,由X射线衍射法测定的(002)面的平均面间隔 d_{002} 为0.340nm以下的碳颗粒。无定形碳的情况下,X射线衍射法(XRD)中,通常仅观测到光晕图。无定形碳的情况下,通常观测不到能归属于(101)面和(100)面的峰。

[0020] 含Si颗粒是包含硅(Si)的颗粒,通常由含Si颗粒的一部分体现电化学容量的硅相构成。含Si颗粒可以为Si单质、Si合金、Si化合物等,但也可以为包含锂离子传导相和分散于锂离子传导相中的硅相(例如硅颗粒)的复合材料。复合材料中,期望硅相尽量为微细。复合材料适合于抑制硅相与电解液或非水电解质的直接接触、且使负极具有高容量。

[0021] 此处,负极复合材料层的厚度方向上的Si元素的存在概率R在负极复合材料层的面方向上的分布中, 1σ 区间的上限值 R_{max} 与下限值 R_{min} 之差即 $R_{max}-R_{min}$ 为20%以下。例如,通过使含Si颗粒与碳颗粒尽量均匀地混合存在,且使微细的硅相尽量均匀地分散于锂离子传导相中,从而可以将 $R_{max}-R_{min}$ 控制为20%以下,进一步控制为18%以下或17%以下。

[0022] 负极复合材料层的厚度方向上的Si元素的存在概率R可以作为与负极复合材料的厚度方向平行的直线中与Si元素交叉的部分的总长度LB相对于负极复合材料层的厚度T的比率($R=LB/T$)求出。对于存在概率R在负极复合材料层的面方向上的分布,将负极复合材料层与负极集电体一起沿负极的厚度方向切断而得到的1个以上的截面中进行测定即可。具体而言,可以由以下的方法得到存在概率R的分布。

[0023] (1) 基于扫描型电子显微镜 (SEM) 的负极的截面的拍摄

[0024] 首先,准备测定对象的负极。接着,将负极复合材料层与负极集电体同时沿负极的厚度方向切断而形成截面。此时,可以在负极复合材料层中填充热固性树脂并固化。例如,根据CP(截面抛光仪)法、FIB(聚焦离子束)法等,得到负极的上述截面。用SEM观察截面试样。基于SEM的观察在低倍率(例如200倍~1000倍)下进行。SEM图像以观测到负极复合材料层的面方向上的长度 $300\mu\text{m}$ 以上(期望为 $400\mu\text{m}$ 以上)的区域的方式进行拍摄。

[0025] 从放电深度(DOD)90%以上的二次电池取出测定对象的负极。放电深度(DOD)是指:放电的电量相对于充满电状态的电池所具有的额定的电量的比率。需要说明的是,对完全放电状态(DOD=100%)的电池进行充电直至成为充满电状态(SOC=100%、DOD=0%)时的充电电量(即,充满电量)相当于额定容量。充满电状态的电池的电压对应于充电终止电压。完全放电状态的电池的电压对应于放电终止电压。

[0026] (2) 基于能量色散型X射线能谱法(EDX)的元素分析

[0027] 使用负极的截面的SEM图像,进行基于EDX的元素分析。

[0028] (3) 硅相的映射制成

[0029] 从负极的截面的EDX分析数据提取源自Si元素的成分,从而得到Si元素映射。由此,可以计数源自负极复合材料层的全部Si元素的成分。

[0030] (4) 存在概率R的分布的测定

[0031] 得到的Si元素映射作为负极复合材料的厚度方向与任意的面方向所定义的二维图像表现。这样的Si元素映射中,沿上述面方向,例如以 $5\mu\text{m}$ 间距描绘多条与负极复合材料层的厚度方向平行的直线时,各直线能具有与Si元素(源自Si元素的成分)交叉的部分。各直线的与Si元素交叉的部分的总长度LB相对于负极复合材料层的厚度T的比率R(= LB/T)表示负极复合材料层的面方向上的任意点处的Si元素的存在概率R。

[0032] Si元素映射中沿上述面方向以规定间距测定存在概率R时,得到上述面方向上的存在概率R的分布。SEM图像的负极复合材料层的面方向上的长度例如为 $300\mu\text{m}$ 、且上述规定间距为 $5\mu\text{m}$ 的情况下,得到 $300/5=60$ 个存在概率R,可以描绘60个存在概率R的分布。

[0033] 图2概念性示出同时切断负极集电体161与负极复合材料层162时的负极16的截面的一例。图2中,Si元素映射以将负极复合材料层162的厚度方向作为纵轴、将任意的面方向作为横轴的二维图像表现。多条直线L是分别与负极复合材料层162的厚度方向平行的直线,沿面方向以规定间距进行描绘。各直线L能具有与分散于负极复合材料层162中的Si元素(源自Si元素的成分)交叉的部分,因此,每条直线L中与Si交叉的部分的总长度LB相对于负极复合材料层的厚度T的比率R(= LB/T)作为Si的存在概率R求出。图示例中,描绘24条直线,因此,得到24个存在概率R,可以描绘24个存在概率R的分布。

[0034] 得到的分布中, 1σ 区间的上限值 R_{max} 与下限值 R_{min} 之差即 $R_{\text{max}}-R_{\text{min}}$ 越小,Si越均匀地存在于负极的面方向上,基于负极的充放电的膨胀和收缩的程度变得均匀,有利于充放电循环特性。具体而言, $R_{\text{max}}-R_{\text{min}}$ 如果成为20%以下,则充放电循环特性显著改善。认为此时含Si颗粒与碳颗粒相当均匀地混合存在。

[0035] 需要说明的是, 1σ 区间是指:将横轴作为存在概率R、纵轴作为频率的分布函数的 $\mu-\sigma$ 至 $\mu+\sigma$ 的区间, μ 为存在概率R的平均。 σ 为分布函数的标准偏差。

[0036] 为了使 $R_{\text{max}}-R_{\text{min}}$ 为20%以下,有效的是提高碳颗粒与含Si颗粒的亲水性。碳颗粒

与含Si颗粒的亲合性越高,越变得容易使碳颗粒与含Si颗粒均匀地混合存在。碳颗粒A与含Si颗粒B的亲合性例如可以将DBP(邻苯二甲酸二丁酯)吸油量作为指标进行评价。具体而言,含Si颗粒的DBP吸油量(DBPB)相对于碳颗粒的DBP吸油量(DBPA)之比即DBPB/DBPA可以为1.0以下。DBPB/DBPA比可以为0.9以上且1.0以下,可以为0.95以上且低于1.0(例如0.99以下)。

[0037] DBP吸油量可以使用依据JIS K6217-4(ISO4656)的测定装置(例如株式会社ASAHI SOUKEN制的S-500)而测定。

[0038] 负极活性物质中,碳颗粒的含有率可以为70质量%以上且95质量%以下,含Si颗粒的含有率可以为5质量%以上且30质量%以下。想要均衡性良好地得到良好的循环特性与高容量的情况下,负极活性物质中的含Si颗粒的含有率例如为0.5质量%以上,可以为1质量%以上,可以为2质量%以上。更重视循环特性的改善的情况下,负极活性物质中的含Si颗粒的含有率例如可以为20质量%以下,可以为15质量%以下,可以为10质量%以下。

[0039] 含Si颗粒可以包含具有碳相和分散于碳相内的硅相的第一颗粒。第一颗粒为碳相与硅相的复合材料的颗粒。碳相例如可以由无定形碳构成。碳相也可以不含晶态碳。该情况下,通过X射线衍射法测定的曲线中,观测不到归属于晶态碳的峰,观测到归属于无定形碳的光晕图。第一颗粒中,可以任意改变硅相的含有率,因此,高容量负极的设计容易。

[0040] 无定形碳例如可以为硬碳,也可以为软碳,还可以为除此之外。无定形碳例如可以如下得到:将碳源在非活性气氛下进行烧结,将得到的烧结体粉碎,从而可以得到。

[0041] 第一颗粒例如可以如下得到:将碳源与Si颗粒混合,在球磨机等搅拌机中将混合物研磨,之后,将混合物在非活性气氛中进行烧成,从而可以得到。作为碳源,例如可以使用煤沥青、石油沥青、妥尔油等石油树脂、羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯基吡咯烷酮、纤维素、蔗糖等糖类、水溶性树脂等。将碳源与Si颗粒混合时,例如可以使碳源与Si颗粒分散于醇等分散介质中。将经研磨的混合物干燥后,在非活性气体气氛中、例如在600℃以上且1000℃以下进行加热,使碳源碳化,从而形成碳相。如此形成的碳相是不含晶态碳的无定形碳。

[0042] 分散于碳相内的硅相通常由多个微晶构成。硅相的微晶尺寸例如为500nm以下,可以为30nm以下。硅相的微晶尺寸的下限值没有特别限定,例如为5nm以上。微晶尺寸由硅相的X射线衍射(XRD)谱图的归属于Si(111)面的衍射峰的半值宽度、根据谢勒公式而算出。

[0043] 第一颗粒中所含的硅相的含有率例如为35质量%以上,可以为45质量%以上,可以为50质量%以上,可以为65质量%以上。另外,第一颗粒中所含的硅相的含有率例如为80质量%以下,可以为75质量%以下,可以为70质量%以下,可以为65质量%以下。在从上述任意选择上限与下限的范围内,变得容易兼顾电池的高容量化与循环特性的改善。

[0044] 第一颗粒中所含的硅相的含有率可以通过Si-NMR而测定。以下,示出Si-NMR的理想测定条件。

[0045] 测定装置:Varian公司制、固体核磁共振光谱测定装置(INOVA-400)

[0046] 探针:Varian 7mm CPMAS-2

[0047] MAS:4.2kHz

[0048] MAS速度:4kHz

[0049] 脉冲:DD(45°脉冲+信号收集时间1H去耦)

[0050] 重复时间:1200秒

[0051] 观测幅度:100kHz

[0052] 观测中心:-100ppm附近

[0053] 信号收集时间:0.05秒

[0054] 累积次数:560

[0055] 试样量:207.6mg

[0056] 第一颗粒的平均粒径例如只要为1~20 μm 即可,优选2~12 μm 。在上述粒径范围内,容易缓和伴有充放电的第一颗粒的体积变化所产生的应力,变得容易得到良好的循环特性。

[0057] 第一颗粒的平均粒径是指,由激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积累积值成为50%的粒径(体积平均粒径)。测定装置中可以使用例如株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。

[0058] 第一颗粒的平均粒径也可以由为了得到SEM图像而形成的负极的截面试样求出。求出10个以上的颗粒B1的截面的圆当量直径,将它们的平均值作为平均粒径求出。此处,圆当量直径是指,具有与在负极的截面观测到的颗粒的面积相同的面积的圆的直径。

[0059] 含Si颗粒可以包含具有硅酸盐相和分散于硅酸盐相内的硅相的第二颗粒。第二颗粒为硅酸盐相与硅相的复合材料的颗粒。第二颗粒中,可以任意改变硅相的含有率,因此,高容量负极的设计容易。

[0060] 硅酸盐相例如只要包含选自由长周期型元素周期表的第1族元素和第2族元素组成的组中的至少1种即可。作为长周期型元素周期表的第1族元素和长周期型元素周期表的第2族元素,例如可以使用锂(Li)、钾(K)、钠(Na)、镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)等。作为其他元素,可以包含铝(Al)、硼(B)、镧(La)、磷(P)、锆(Zr)、钛(Ti)等。其中,从不可逆容量小、初始的充放电效率高的方面出发,优选包含锂的硅酸盐相(以下,也称为锂?硅酸盐相)。即,第二颗粒可以包含锂硅酸盐相和分散于锂硅酸盐相内的硅相。

[0061] 锂硅酸盐相只要为包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)的氧化物相即可,也可以包含其他元素。锂硅酸盐相中的O相对于Si的原子比:O/Si例如大于2且低于4。该情况下,在稳定性和锂离子传导性的方面是有利的。优选O/Si大于2且低于3。锂硅酸盐相中的Li相对于Si的原子比:Li/Si例如大于0且低于4。作为锂硅酸盐相中能包含的Li、Si和O以外的元素,例如可以举出铁(Fe)、铬(Cr)、镍(Ni)、锰(Mn)、铜(Cu)、钼(Mo)、锌(Zn)、铝(Al)等。

[0062] 锂硅酸盐相可以具有式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)所示的组成。从稳定性、制作容易性、锂离子传导性等的观点出发,z优选满足 $0 < z < 1$ 的关系,更优选 $z = 1/2$ 。

[0063] 分散于硅酸盐相内的硅相通常由多个微晶构成。硅相的微晶尺寸例如为500nm以下,可以为30nm以下。硅相的微晶尺寸的下限值没有特别限定,例如为5nm以上。微晶尺寸可以依据第一颗粒而测定。

[0064] 第二颗粒中所含的硅相的含有率例如为40质量%以上,可以为45质量%以上,可以为50质量%以上,可以为65质量%以上。另外,第二颗粒中所含的硅相的含有率例如为80质量%以下,可以为75质量%以下,可以为70质量%以下,可以为65质量%以下。在从上述任意选择上限与下限的范围内,变得容易兼顾电池的高容量化与循环特性的改善。第二颗粒中所含的硅相的含有率可以依据第一颗粒而测定。

[0065] 第二颗粒的平均粒径例如只要为1~20 μm 即可,优选5~12 μm 。在上述粒径范围内,

容易缓和伴有充放电的第二颗粒的体积变化所产生的应力,变得容易得到良好的循环特性。第二颗粒的平均粒径可以依据第一颗粒而测定。

[0066] 第一颗粒和第二颗粒在不可逆容量小的方面是优异的。这是由于,碳相和硅酸盐相的不可逆地捕集锂离子的位点少。通过使用第一颗粒、进一步第二颗粒,从而变得得到优异的充放电效率。特别是在充放电的初始其效果显著。

[0067] 第一颗粒和第二颗粒的组成例如可以根据以下的方法进行分析。首先,分解电池,取出负极,用碳酸亚乙酯等非水溶剂进行清洗并干燥后,利用截面抛光仪(CP)进行负极复合材料层的截面加工,得到试样。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,观察截面。用俄歇电子能谱(AES)分析装置,对于观察到的颗粒,进行元素的定性定量分析即可(加速电压10kV、束电流10nA)。

[0068] 碳颗粒可以包含颗粒内部孔隙率不同的2种以上的颗粒。该情况下,负极复合材料层的结构强度和负极复合材料层内中的电解液或非水电解质的液体流通性的控制变得容易,变得容易改善循环特性。碳颗粒例如可以包含颗粒内部孔隙率为5%以下的第三颗粒、和颗粒内部孔隙率为8%以上且20%以下的第四颗粒。

[0069] 碳颗粒(第三和第四颗粒)的颗粒内部孔隙率可以由为了得到SEM图像而形成的负极的截面试样求出。碳颗粒的截面像中,通过图像处理,分成碳部分和孔隙部分,求出各自的面积。孔隙部分的面积相对于碳部分的面积与孔隙部分的面积的总计的比率为颗粒内部孔隙率。其中,颗粒内部孔隙率为由规定的碳颗粒的10个以上得到的平均值。求出第三颗粒的颗粒内部孔隙率的情况下,求出10个以上的第三颗粒的颗粒内部孔隙率的平均值。求出第四颗粒的颗粒内部孔隙率的情况下,求出10个以上的第四颗粒的颗粒内部孔隙率的平均值。其中,颗粒内部孔隙率为6.5%以下的碳颗粒为第三颗粒,颗粒内部孔隙率超过6.5%的碳颗粒作为第四颗粒加以区别。

[0070] 第三颗粒可以具有结晶性,也可以为无定形,还可以分别具有结晶性和无定形的区域。第三颗粒例如可以为石墨,也可以为硬碳,还可以为软碳。第三颗粒的平均粒径例如只要为5~50 μm 即可,优选12~20 μm 。第三颗粒的平均粒径可以依据第一颗粒而测定。

[0071] 第四颗粒可以具有结晶性,也可以为无定形,还可以分别具有结晶性和无定形的区域。第四颗粒例如可以为石墨,也可以为硬碳,还可以为软碳。第四颗粒的平均粒径例如只要为5~50 μm 即可,优选15~30 μm 。第四颗粒的平均粒径可以依据第一颗粒而测定。需要说明的是,第三颗粒和第四颗粒中的至少一者可以包含无定形碳,但从高容量化和循环特性改善的观点出发,期望第三颗粒和第四颗粒这两者为石墨。

[0072] 从电解液或非水电解质的液体流通性的观点出发,碳颗粒中,第三颗粒的含有率可以为10质量%以上且80质量%以下,或10质量%以上且50质量%以下,或10质量%以上且30质量%以下。

[0073] 将负极复合材料层沿厚度方向分成厚度相同的第1区域和第2区域时,期望在远离负极集电体的第2区域中以比接近于负极集电体的第1区域还多的量包含第三颗粒。第三颗粒致密且强度高,适于在负极活性物质容易被压碎的负极复合材料层的表层部形成充分的间隙。在第2区域中以相对多的量包含第三颗粒,从而变得容易改善负极复合材料层内的电解液或非水电解质的液体流通性。另一方面,第四颗粒的颗粒内部孔隙率大,因此,适于在负极复合材料层的深层部形成充分的间隙。在第1区域中以相对多的量包含第四颗粒,从而

变得容易进一步改善负极复合材料层内的电解液或非水电解质的液体流通性。

[0074] 认为,在第2区域中以比第1区域还多的量包含第三颗粒,在负极复合材料层的表层部形成充分的间隙的情况下,通过二次电池的充放电而负极复合材料层局部地显著膨胀时,表层部发生应变,强度容易劣化。另一方面,本实施方式中,存在概率R的 1σ 区间的上限值 R_{max} 与下限值 R_{min} 之差即 $R_{max}-R_{min}$ 被限制为较小,因此,基于负极的充放电的膨胀与收缩的程度容易变得均匀。因此,容易维持表层部的强度。

[0075] 第2区域中的第三颗粒相对于第三颗粒与第四颗粒的总计的质量比率例如可以为20质量%以上且80质量%以下,或30质量%以上且60质量%以下,或35质量%以上且50质量%以下。

[0076] 第1区域中的第三颗粒相对于第三颗粒与第四颗粒的总计的质量比率例如可以为0质量%以上且40质量%以下,或0质量%以上且30质量%以下,或0质量%以上且20质量%以下。

[0077] 接着,对本公开的実施方式的二次电池进行详述。二次电池具备正极、负极和非水电解质。负极为所述的负极。正极与负极隔着分隔件以对置的方式进行配置。

[0078] [负极]

[0079] 负极如所述具备包含负极活性物质的负极复合材料层、和负极集电体,负极复合材料层可以如下形成:将分散介质中分散有负极复合材料的构成成分的负极浆料涂布于负极集电体的表面并干燥,从而可以形成。可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。

[0080] 负极复合材料包含负极活性物质作为必须成分,可以包含粘结剂、增稠剂、导电剂等作为任意成分。

[0081] (负极活性物质)

[0082] 负极活性物质如所述包含碳颗粒、和含Si颗粒。

[0083] 作为负极的粘结剂,例如使用树脂材料。作为粘结剂,例如可以举出氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂、橡胶状材料(例如苯乙烯丁二烯共聚物(SBR))等。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0084] 作为增稠剂,例如可以举出纤维素醚等纤维素衍生物。作为纤维素衍生物,可以举出羧甲基纤维素(CMC)和其改性体、甲基纤维素等。增稠剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0085] 作为导电材料,可以举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0086] 作为负极浆料中使用的分散介质,没有特别限制,例如可以举出水、醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、它们的混合溶剂等。

[0087] 作为负极集电体,例如可以使用金属箔。负极集电体也可以为多孔质。作为负极集电体的材质,例如可以示例不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。负极集电体的厚度没有特别限定,例如为1~50 μm ,也可以为5~30 μm 。

[0088] [正极]

[0089] 正极包含正极活性物质。正极通常具备正极集电体、和被正极集电体保持的层状的正极复合材料(以下称为“正极复合材料层”)。正极复合材料层可以如下形成:将分散介质中分散有正极复合材料的构成成分的正极浆料涂布于正极集电体的表面并干燥,从而可

以形成。可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。正极复合材料包含正极活性物质作为必须成分,可以包含粘结剂、增稠剂等作为任意成分。

[0090] (正极活性物质)

[0091] 正极活性物质只要为可以用作非水系二次电池(特别是锂离子二次电池)的正极活性物质的材料即可,从高容量化的观点出发,至少含有包含镍作为过渡金属的锂过渡金属复合氧化物(复合氧化物N)。复合氧化物N在正极活性物质中所占的比率例如为70质量%以上,可以为90质量%以上,可以为95质量%以上。

[0092] 复合氧化物N例如可以为具有层状岩盐型结构、且包含Ni、以及包含选自由Co、Mn和Al组成的组中的至少1种的锂过渡金属复合氧化物。以下,将具有层状岩盐型结构、且包含Ni、以及包含选自由Co、Mn和Al组成的组中的至少1种、Ni在Li以外的金属元素中所占的比率为80原子%以上的锂过渡金属复合氧化物也称为“复合氧化物HN”。作为正极活性物质使用的复合氧化物HN在复合氧化物N中所占的比率例如为90质量%以上,可以为95质量%以上,可以为100%。Ni的比率越高,充电时从复合氧化物HN可以夺取越多锂离子,可以提高容量。

[0093] Co、Mn和Al有助于Ni含有率高的复合氧化物HN的晶体结构的稳定化。从削减制造成本的观点出发,Co含有率越小越理想,但从改善耐久性的观点出发,期望使Co包含于复合氧化物HN。Co含有率小的(或不含Co的)复合氧化物HN也可以包含Mn和Al。

[0094] Co在Li以外的金属元素中所占的比率期望为10原子%以下,更期望为5原子%以下,也可以不含Co。从复合氧化物HN的晶体结构的稳定化的观点出发,也可以包含1原子%以上或1.5原子%以上(例如5原子%以上)的Co。

[0095] Mn在Li以外的金属元素中所占的比率可以为10原子%以下,可以为5原子%以下。Mn在Li以外的金属元素中所占的比率可以为1原子%以上,可以为3原子%以上,可以为5原子%以上。限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0096] Al在Li以外的金属元素中所占的比率可以为10原子%以下,可以为5原子%以下。Al在Li以外的金属元素中所占的比率可以为1原子%以上,可以为3原子%以上,可以为5原子%以上。限定范围的情况下,这些上下限可以任意组合。

[0097] 复合氧化物HN例如用式: $\text{Li}_\alpha \text{Ni}_{(1-x_1-x_2-y-z)} \text{Co}_{x_1} \text{Mn}_{x_2} \text{Al}_y \text{M}_z \text{O}_{2+\beta}$ 表示。元素M为Li、Ni、Co、Mn、Al和氧以外的元素。Mn有助于复合氧化物HN的晶体结构的稳定化,且复合氧化物HN通过包含廉价的Mn从而变得有利于削减成本。Al有助于复合氧化物HN的晶体结构的稳定化。

[0098] 上述式中,表示锂的原子比的 α 例如为 $0.95 \leq \alpha \leq 1.05$ 。 α 根据充放电而增减。表示氧的原子比的 $(2+\beta)$ 中, β 满足 $-0.05 \leq \beta \leq 0.05$ 。

[0099] 表示Ni的原子比的 $1-x_1-x_2-y-z (=v)$ 例如为0.8以上,可以为0.85以上,可以为0.90以上或0.95以上。另外,v可以为0.98以下,可以为0.95以下。表示Co的原子比的 x_1 例如为0.1以下($0 \leq x_1 \leq 0.1$),表示Mn的原子比的 x_2 例如为0.1以下($0 \leq x_2 \leq 0.1$),表示Al的原子比的 y 例如为0.1以下($0 \leq y \leq 0.1$),表示元素M的原子比的 z 例如 $0 \leq z \leq 0.10$ 。

[0100] 元素M可以为选自由Ti、Zr、Nb、Mo、W、Fe、Zn、B、Si、Mg、Ca、Sr、Sc和Y组成的组中的至少1种。其中,认为:选自由Nb、Sr和Ca组成的组中的至少1种包含于复合氧化物HN的情况下,复合氧化物HN的表面结构稳定化,电阻降低,金属的溶出被进一步抑制。元素M不均匀存在于复合氧化物HN的颗粒表面的附近时,更为有效。

[0101] 作为正极的粘结剂,例如使用树脂材料。作为粘结剂,例如可以举出氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、丙烯酸类树脂、乙烯基树脂等。粘结剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0102] 作为导电材料,可以举出碳纳米管(CNT)、CNT以外的碳纤维、导电性颗粒(例如炭黑、石墨)等。

[0103] 作为正极浆料中使用的分散介质,没有特别限制,例如可以举出水、醇、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、它们的混合溶剂等。

[0104] 作为正极集电体,例如可以使用金属箔。正极集电体也可以为多孔质。作为多孔质的集电体,例如可以举出网、冲裁片、金属板网等。作为正极集电体的材质,例如可以示例不锈钢、铝、铝合金、钛等。正极集电体的厚度没有特别限定,例如为1~50 μm ,可与为5~30 μm 。

[0105] [电解液]

[0106] 电解液包含溶剂、和溶解于溶剂的溶质。溶质是在电解液中进行离子解离的电解质盐。溶质例如可以包含锂盐。溶剂和溶质以外的电解液的成分为添加剂。电解液中可以包含各种添加剂。

[0107] 溶剂使用水系溶剂或非水溶剂。作为非水溶剂,例如使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯、链状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可以举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚乙烯酯(VC)等。作为链状碳酸酯,可以举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。另外,作为环状羧酸酯,可以举出 γ -丁内酯(GBL)、 γ -戊内酯(GVL)等。作为链状羧酸酯,可以举出乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0108] 作为锂盐,例如可以使用含氯的酸的锂盐(LiClO_4 、 LiAlCl_4 、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 等)、含氟的酸的锂盐(LiPF_6 、 LiPF_2O_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 等)、含氟的酸酐亚胺的锂盐($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 等)、卤化锂(LiCl 、 LiBr 、 LiI 等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0109] 电解液中的锂盐的浓度可以为1mol/升以上且2mol/升以下,可以为1mol/升以上且1.5mol/升以下。通过将锂盐浓度控制为上述范围,从而可以得到离子传导性优异、具有适度的粘性的电解液。但是,锂盐浓度不限定于上述。

[0110] [分隔件]

[0111] 期望使分隔件夹设在正极与负极之间。分隔件的离子透过度高,具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件,可以使用微多孔薄膜、机织布、无纺布等。作为分隔件的材质,优选聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0112] 作为非水系二次电池的结构的一例,可以举出正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组与电解液一起收纳于外壳体的结构。但不限于此,也可以应用其他形态的电极组。例如也可以为正极与负极隔着分隔件层叠而得到的层叠型的电极组。二次电池的形态也无限定,例如可以为圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等。

[0113] 以下,边参照图1边对非水系二次电池的结构进行说明。图1为作为本实施方式的一例的圆筒形的非水系二次电池10的纵截面图。但是,本公开不限定于以下的构成。

[0114] 二次电池10具备:电极组18、电解液(未作图示)和收纳它们的有底圆筒形的电池罐22。借助垫片21,封口体11嵌紧固定于电池罐22的开口部。由此,电池内部被密闭。封口体

11具备:阀体12、金属板13、和夹设于阀体12与金属板13之间的环状的绝缘构件14。阀体12与金属板13在各自中心部中彼此连接。从正极板15导出的正极引线15a连接于金属板13。由此,阀体12作为正极的外部端子发挥功能。从负极板16导出的负极引线16a连接于电池罐22的底部内表面。在电池罐22的开口端的附近形成有环状槽部22a。在电极组18的一个端面与环状槽部22a之间配置于第1绝缘板23。在电极组18的另一个端面与电池罐22的底部之间有配置第2绝缘板24。电极组18通过将正极板15与负极板16隔着分隔件17卷绕而形成。

[0115] 以下,基于实施例和比较例,对本公开具体地进行说明,但本公开不限于以下的实施例。

[0116] 《实施例1》

[0117] 按照下述的步骤制作非水系二次电池,并进行评价。

[0118] (1) 正极的制作

[0119] 使用 $\text{LiNi}_{0.91}\text{Co}_{0.04}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 作为正极活性物质。将正极活性物质(平均粒径 $12\mu\text{m}$)100质量份、碳纳米管1质量份、聚偏二氟乙烯1质量份以及适量的NMP混合,得到正极浆料。接着,在铝箔的两面涂布正极浆料,使涂膜干燥后,进行压延,在铝箔的两面形成正极复合材料层,得到正极。

[0120] (2) 负极的制作

[0121] 将第1碳颗粒A90质量份、含Si颗粒B10质量份、CMC的钠盐(CMC-Na)1质量份、SBR 1质量份以及适量的水混合,制备第1负极浆料。第1碳颗粒A包含:颗粒内部孔隙率为2.4%的第三颗粒A1(平均粒径 $15\mu\text{m}$)40质量%、和颗粒内部孔隙率为12.8%的第四颗粒A2(平均粒径 $18\mu\text{m}$)60质量%。

[0122] 将第2碳颗粒A 90质量份、含Si颗粒B10质量份、CMC的钠盐(CMC-Na)1质量份、SBR 1质量份以及适量的水混合,制备第2负极浆料。第2碳颗粒A全部(100质量%)为颗粒内部孔隙率12.8%的第四颗粒A2(平均粒径 $18\mu\text{m}$)。

[0123] 含硅的颗粒B为具有碳相和分散于碳相内的硅相的第一颗粒B1,大致按照以下的步骤,制备平均粒径和硅相的含有率不同的多个批次。

[0124] 第一颗粒B1如下制备:将作为碳源的沥青与Si的粗颗粒混合,在球磨机中对混合物进行研磨,之后,将混合物在非活性气氛中烧成,从而制备。用所述的方法求出分散于碳相内的硅相(硅颗粒)的微晶尺寸,结果为200nm以下。用XRD进行分析,结果碳相是不含晶态碳的无定形碳。

[0125] 含Si颗粒B(第一颗粒B1)的DBP吸油量(DBPB)相对于第1碳颗粒A(第三颗粒A1:第四颗粒A2(质量比)=40:60)的DBP吸油量(DBPA)之比即DBPB/DBPA为0.93。

[0126] 在作为负极集电体的铜箔的两面涂布第2负极浆料,使涂膜干燥。之后,在第2负极浆料的涂膜上涂布第1负极浆料并干燥,进行压延,在铜箔的两面形成负极复合材料层,得到负极。负极复合材料层的厚度在单面为 $81\mu\text{m}$,第1负极浆料与第2负极浆料的涂布厚度相同。

[0127] 求出得到的负极的负极复合材料层的厚度方向上的Si元素的存在概率R在负极复合材料层的面方向上的分布,求出 1σ 区间的上限值 R_{max} 与下限值 R_{min} 之差即 $R_{\text{max}}-R_{\text{min}}$,结果为18%。需要说明的是,与Si元素映射中描绘的多个负极复合材料层的厚度方向平行的直线的间距设为 $5\mu\text{m}$ 。

[0128] (3) 电解液的制备

[0129] 使 LiPF_6 溶解于FEC、EC、EMC和DMC的混合溶剂(FEC:EC:EMC:DMC=10:5:5:80(体积比)),制备电解液。电解液中的 LiPF_6 的浓度设为1.3mol/L。

[0130] (4) 锂离子二次电池的制作

[0131] 在正极上安装铝制的正极引线的一端部。在负极上安装镍制的负极引线的一端部。隔着聚乙烯制的分隔件卷绕正极和负极,制作电极体。将电极体在105℃下进行2小时真空干燥后,收纳在兼具负极端子的有底圆筒形状的电池壳体中。电池壳体中使用铁制壳体。接着,在电池壳体内注入电解液后,用兼具正极端子的金属制的封口体,关闭电池壳体的开口部。此时,使树脂制的垫片夹设于封口体与电池壳体的开口端部之间。如此,制作21700型的圆筒形锂离子二次电池(电池X1)。

[0132] 需要说明的是,表1中,X1~X3为实施例1~3的电池,Y1~Y2为比较例1~2的电池。

[0133] (5) 评价

[0134] <充放电循环>

[0135] 对于完成的电池的充放电循环,在下述条件下,进行50次循环。求出将初次的放电容量C0设为100%时的、50次循环后的放电容量C50的劣化率(C0与C50之差)。

[0136] <充电>

[0137] 在25℃的环境下,以0.2It的恒定电流进行充电直至电压成为4.2V,之后,以4.2V的恒定电压进行充电直至电流成为0.02It。使恒定电压充电后的电池停顿20分钟。

[0138] <放电>

[0139] 停顿后,在25℃的环境下,以0.2It的恒定电流进行放电直至电压达到至2.5V。

[0140] 《实施例2》

[0141] 变更含Si颗粒B(第一颗粒B1),从而改变含Si颗粒B(第一颗粒B1)的DBP吸油量、以及存在概率R的分布的 1σ 区间的上限值Rmax与下限值Rmin,除此之外,与实施例1同样地制作电池X2。

[0142] 《实施例3》

[0143] 变更制备负极浆料时的复合材料混合时间,从而改变存在概率R的分布的 1σ 区间的上限值Rmax和下限值Rmin,除此之外,与实施例2同样地制作电池X3。

[0144] 《比较例1》

[0145] 使用具备锂硅酸盐相($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)和分散于锂硅酸盐相内的硅相的第二颗粒B2代替含Si颗粒B(第一颗粒B1)。除上述之外,与实施例1同样地制作电池Y1。

[0146] 《比较例2》

[0147] 变更含Si颗粒B(第一颗粒B1),从而改变含Si颗粒B(第一颗粒B1)的DBP吸油量、以及存在概率R的分布的 σ 区间的上限值Rmax和下限值Rmin,除此之外,与实施例1同样地制作电池Y2。

[0148] [表1]

[0149]

	含Si 颗粒B	第2区域颗粒 A1/A2 (质量%)	第1区域颗粒 A1/A2 (质量%)	DBPA (cm ³ /100g)	DBPB (cm ³ /100g)	DBPB /DBPA	颗粒B 含有率 (质量%)	Rmax (%)	Rmin (%)	Rmax- Rmin (%)	50次循环 劣化率 (%)
Y1	B2	40/60	0/100	56.8	42.3	0.74	10	30	9	21	3.0
Y2	B1	40/60	0/100	56.8	59.9	1.05	10	33	7	26	2.8
X1	B1	40/60	0/100	56.8	53.1	0.93	10	28	10	18	2.5
X2	B1	40/60	0/100	56.8	55.9	0.98	10	28	9	19	2.2
X3	B1	40/60	0/100	56.8	55.9	0.98	10	22	9	13	1.8

[0150] 《实施例4》

[0151] 第1负极浆料和第2负极浆料中,将负极活性物质中的含Si颗粒B(第一颗粒B1)的

含有率变更为12质量%，从而改变存在概率R的分布的1 σ 区间的上限值Rmax和下限值Rmin，除此之外，与实施例2同样地制作电池X4。

[0152] 《比较例3》

[0153] 第1负极浆料和第2负极浆料中，将负极活性物质中的含Si颗粒B（第一颗粒B1）的含有率变更为12质量%，且变更含Si颗粒B（第一颗粒B1），从而改变含Si颗粒B（第一颗粒B1）的DBP吸油量、和存在概率R的分布的1 σ 区间的上限值Rmax和下限值Rmin，除此之外，与实施例1同样地制作电池Y3。

[0154] [表2]

[0155]

	含Si 颗粒B	第2区域颗粒 A1/A2 (质量%)	第1区域颗粒 A1/A2 (质量%)	DBPA (cm ³ /100g)	DBPB (cm ³ /100g)	DBPB /DBPA	颗粒B 含有率 (质量%)	Rmax (%)	Rmin (%)	Rmax- Rmin (%)	50次循 环劣化率 (%)
Y3	B1	40/60	0/100	56.8	59.9	1.05	12	37	11	26	3.1
X4	B1	40/60	0/100	56.8	55.9	0.98	12	28	11	17	2.1

[0156] 产业上的可利用性

[0157] 具备本公开的负极的二次电池适合于移动体通信设备、便携式电子设备等的主电源、车载用电源等,但用途不限定于这些。

[0158] 关于目前时刻下的优选的实施方式,对本发明进行了说明,但不限定性解释这样的公开。各种变形和改变对于通过阅读上述公开而属于本发明的技术领域中的本领域技术人员来说是显而易见的。因此,应解释为:所附的权利要求书在不脱离本发明的主旨和范围的方面包含全部变形和改变。

[0159] 附图标记说明

[0160] 10:二次电池、11:封口体、12:阀体、13:金属板、14:绝缘构件、15:正极板、15a:正极引线、16:负极板、16a:负极引线、17:分隔件、18:电极组、21:垫片、22:电池罐、22a:槽部、23:第1绝缘板、24:第2绝缘板、16:负极、161:负极集电体、162:负极复合材料层

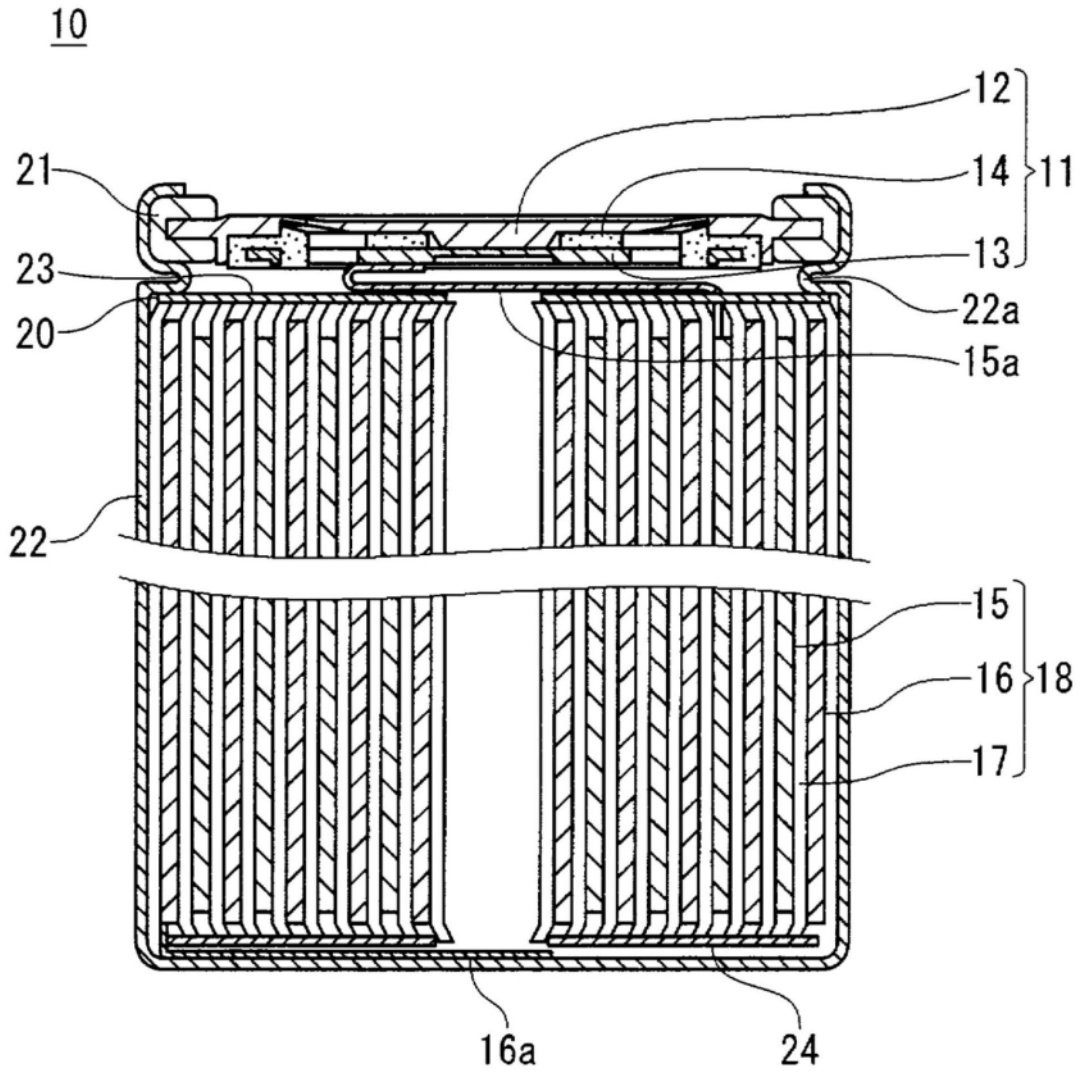


图1

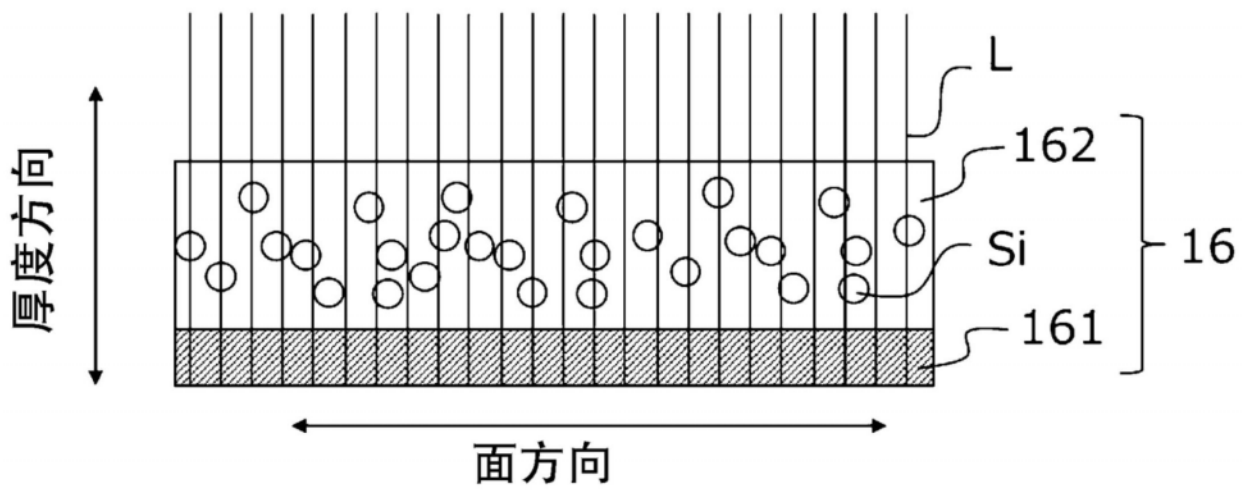


图2