(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118613928 A
(43)申请公布日 2024.09.06

(21)申请号 202380018400.2
(22)申请日 2023.01.19
(30)优先权数据
2022-011592 2022.01.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.07.23
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/001528 2023.01.19
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/145603 JA 2023.08.03
(71)申请人 松下新能源株式会社
地址 日本
(72)发明人 田下敬光 加藤木晶大 中土洋辉
(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 戴彬
(51)Int.Cl.
H01M 4/133(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)
H01M 4/58(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)
H01M 10/0566(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(54)发明名称

非水电解液二次电池用负极和非水电解液二次电池

(57)摘要

本申请的一个方式的非水电解液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石墨粒子和Si系材料的负极活性物质、以及纤维状碳,上述石墨粒子通过X射线衍射法而得到的石墨化度为70～80的范围、且粒子内部空隙率为1%～5%的范围,上述Si系材料的含量相对于上述负极活性物质的总质量为0.1质量%～5.0质量%的范围。

CN 118613928 A

1.一种非水电解液二次电池用负极,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石墨粒子和Si系材料的负极活性物质、以及纤维状碳,

对于所述石墨粒子而言,通过X射线衍射法得到的石墨化度为70～80的范围,且粒子内部空隙率为1%～5%的范围,

所述Si系材料的含量相对于所述负极活性物质的总质量为0.1质量%～5.0质量%的范围。

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,所述纤维状碳包含碳纳米管。

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,所述纤维状碳的含量相对于所述负极活性物质的总质量为0.01质量%～0.10质量%的范围。

4.根据权利要求2所述的非水电解液二次电池用负极,其中,所述碳纳米管的通过拉曼分光测定而得到的G/D比为40～130的范围。

5.一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1～4中任一项所述的非水电解液二次电池用负极。

非水电解液二次电池用负极和非水电解液二次电池

技术领域

[0001] 本申请涉及非水电解液二次电池用负极以及非水电解液二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解液二次电池的负极通常使用碳系材料(例如,专利文献1～3),但为了电池的高容量化,正在研究将Si系材料用于负极。然而,Si系材料会因反复进行锂的充放电而发生膨胀收缩,从而导致劣化,因此在电池的循环特性上存在问题。例如,专利文献4中,为了抑制电池循环特性的降低,提出了一种包含碳纳米管、石墨以及组成由SiO_x(其中,0＜x≤2)表示的硅氧化物的负极,该碳纳米管在通过拉曼分光测定而得到的拉曼光谱中在2600～2800cm^{-1}处具有峰。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开平11-199322号公报

[0006] 专利文献2:日本特开平08-203502号公报

[0007] 专利文献3:日本特开平09-320600号公报

[0008] 专利文献4:国际公开第2017-007013号

发明内容

[0009] 另外,对于近来的非水电解液二次电池,在电池的高容量化、抑制循环特性的降低的基础上,还希望改善会对电池的快速充放电性能产生影响的负极的电解液渗透性。

[0010] 因此,本申请的目的在于,提供能够实现电池的高容量化、抑制电池循环特性的降低、并且改善负极的电解液渗透性的非水电解液二次电池用负极、以及具备该负极的非水电解液二次电池。

[0011] 本申请的一个方式的非水电解液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石墨粒子和Si系材料的负极活性物质、以及纤维状碳,上述石墨粒子的通过X射线衍射法得到的石墨化度为70～80的范围,粒子内部空隙率为1％～5％的范围,上述Si系材料的含量相对于上述负极活性物质的总质量为0.1质量％～5.0质量％的范围。

[0012] 根据本申请,可以提供能够实现电池的高容量化、抑制电池循环特性的降低、并且改善负极的电解液渗透性的非水电解液二次电池用负极、以及具备该负极的非水电解液二次电池。

附图说明

[0013] 图1是实施方式的一个例子的非水电解液二次电池的截面图。

[0014] 图2是本实施方式的石墨粒子的截面图。

具体实施方式

[0015] 以下,参照着附图,对本申请的非水电解液二次电池的实施方式进行详细说明。

[0016] 图1是实施方式的一个例子的非水电解液二次电池的截面图。图1所示的非水电解液二次电池10具备:由正极11与负极12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;以及收纳上述构件的电池壳体15。电池壳体15的构成包含有底圆筒形状的壳体主体16、和封堵壳体主体16的开口部的封口体17。作为电池壳体15,可以例示出圆筒形、方形等的金属制壳体、将树脂片进行层压而形成的树脂制壳体(袋型电池)等。

[0017] 壳体主体16为例如有底圆筒形状的金属制容器。壳体主体16与封口体17之间设置有衬垫28,确保电池内部的密闭性。壳体主体16具有例如侧面部的一部分向内侧伸出的支承封口体17的伸出部22。伸出部22优选沿壳体主体16的圆周方向形成为环状,利用其上表面支承封口体17。

[0018] 封口体17具有从电极体14侧起依次层叠有:过滤器23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26以及盖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,除了绝缘构件25以外的各构件彼此电连接。下阀体24与上阀体26在各自的中央部彼此连接,并在各自的周缘部之间夹设有绝缘构件25。当因内部短路等导致的发热而使非水电解液二次电池10的内压上升时,例如下阀体24以将上阀体26向盖27侧顶起的方式变形并断裂,下阀体24与上阀体26之间的电流路径被阻断。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。

[0019] 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的贯通孔而向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21穿过绝缘板19的外侧而向壳体主体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等而连接于作为封口体17的底板的过滤器23的下表面,与过滤器23电连接的作为封口体17的顶板的盖27成为正极端子。负极引线21通过焊接等而连接于壳体主体16的底部内表面,壳体主体16成为负极端子。

[0020] 以下,对于构成非水电解液二次电池10的正极11、负极12、间隔件13、非水电解液进行详细说明。

[0021] [正极]

[0022] 正极11为长条带状的片材构件,具备正极集电体、以及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、将该金属配置于表层的膜等。正极合剂层的构成包含例如正极活性物质、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。正极11可以通过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的方式来制造。

[0023] 正极活性物质为例如能够可逆地嵌入/脱嵌锂的锂复合氧化物。作为锂复合氧化物中所含有的金属元素,例如可举出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。作为合适的锂复合氧化物的一个例子,可举出通式$LiMO_2$(M为Ni和X,X为除了Ni以外的金属元素,Ni的比例相对于除了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)所表示的复合氧化物。上述式中的X例如可举出Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等。

[0024] 作为正极合剂层中所含的导电材料,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。作为正极合剂层中所含的粘结材料,可举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(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,另外也可以为部分中和型的盐)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯醇(PVA)等。

[0025] [负极]

[0026] 负极12为长条带状的片材构件,具备负极集电体以及配置于负极集电体上的负极合剂层。对于负极集电体,可以使用例如铜、铜合金等在负极的电位范围内稳定的金属的箔、将该金属配置于表层的膜等。

[0027] 负极合剂层包含含有石墨粒子和Si系材料的负极活性物质、纤维状碳。负极合剂层32除此以外也可以包含粘结材料等。

[0028] 负极12可以通过例如将包含负极活性物质、纤维状碳、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的方式来制造。

[0029] 石墨粒子的通过X射线衍射法而得到的石墨化度为70～80的范围,优选为72～78的范围。当石墨粒子的石墨化度为上述范围时,与石墨化度高于上述范围的石墨粒子相比,为硬质粒子。可以认为由于硬质石墨粒子即使经过在制作负极12时的压延也难以压坏,从而在负极合剂层中保持了适度的空隙,有助于电解液渗透性的改善。需要说明的是,当石墨粒子的石墨化度低于上述范围时,由于促进了与非水电解液的副反应等,存在电池循环特性降低的倾向。

[0030] 此处,X射线衍射法是指:将CuKα作为X射线源、使用高纯度的硅作为标准物质来对于石墨粒子测定衍射图谱。并且,根据石墨粒子的(002)面的衍射图谱的峰的位置以及半峰宽求出石墨粒子的(002)面的面间距d002(Å),将该d002的值代入以下的式中,算出石墨化度P。

[0031] 石墨化度P＝100×(3.44－d002/3.44－3.354)

[0032] 图2是本实施方式的石墨粒子的截面图。如图2所示,对于本实施方式的石墨粒子30而言,在石墨粒子30的截面视图中,具有未从粒子内部连接至粒子表面的封闭的空隙34(以下称作内部空隙34)、以及从粒子内部连接至粒子表面的空隙36(以下称作外部空隙36)。

[0033] 本实施方式的石墨粒子30的粒子内部空隙率为1％～5％的范围。石墨粒子30的粒子内部空隙率为1％～5％的范围,优选为2％～5％的范围。可以认为通过将石墨粒子的粒子内部空隙率设为上述范围,与粒子内部空隙率在上述范围外的情况相比,在负极合剂层中保持了适度的空隙,有助于电解液渗透性的改善。此处,石墨粒子的粒子内部空隙率是指:根据石墨粒子的内部空隙的面积相对于负极合剂层内的石墨粒子的截面积的比例而求出的二维值。然后,可以通过以下的步骤而求出石墨粒子的粒子内部空隙率。

[0034] ＜内部空隙率的测定方法＞

[0035] (1)使负极活性物质层的截面露出。作为使截面露出的方法,例如可举出:切取负极的一部分并通过离子铣削装置(例如,日立高新公司制,IM4000PLUS)进行加工,从而使负极活性物质层的截面露出的方法。

[0036] (2)使用扫描型电子显微镜,拍摄上述露出的负极活性物质层的截面的反射电子图像。拍摄反射电子图像时的倍率为3千倍至5千倍。

[0037] (3)将通过上述而得到的截面图像导入电脑,使用图像解析软件(例如,美国国立卫生研究所制,ImageJ)进行二值化处理,得到以将截面图像内的粒子截面设为黑色、将存在于粒子截面中的空隙设为白色的方式进行转换的二值化处理图像。

[0038] (4)根据二值化处理图像,选择粒径5μm～50μm的石墨粒子,并算出该石墨粒子截面的面积、以及存在于该石墨粒子截面的内部空隙的面积。此处,石墨粒子截面的面积是指:石墨粒子的外周所包围的区域的面积,即,石墨粒子的截面部分的全部面积。另外,对于在存在于石墨粒子截面的空隙中的宽度在3μm以下的空隙而言,在图像解析上存在难以判别是内部空隙还是外部空隙的情况,因此也可以将宽度为3μm以下的空隙记作内部空隙。然后,根据算出的石墨粒子截面的面积以及石墨粒子截面的内部空隙的面积,算出石墨粒子的粒子内部空隙率(石墨粒子截面的内部空隙的面积×100/石墨粒子截面的面积)。石墨粒子的粒子内部空隙率设为各10个石墨粒子的平均值。

[0039] 对本实施方式的石墨粒子的制造方法的一个例子进行说明。例如,将作为主原料的焦炭(前体)粉碎至规定的尺寸,在通过粘结材料使之凝聚的状态下,以规定的烧成温度以及规定的烧成时间烧成从而使之石墨化,然后通过筛分得到期望尺寸的石墨粒子。此处,根据粉碎后的前体的粒径、凝聚状态的前体的粒径等,可以将粒子内部空隙率调整至1%～5%的范围。例如,优选将粉碎后的前体的平均粒径(体积基准的中值直径D50)设为12μm～20μm的范围。另外,石墨粒子的石墨化度例如可以通过调整烧成温度和烧成时间来进行控制。烧成温度可以为例如2600℃～2900℃的范围。烧成时间可以为例如10小时以上。

[0040] 本实施方式的石墨粒子为天然石墨、人造石墨等,没有特别限定,但从容易对石墨化度、粒子内部空隙率进行调整等的方面出发,优选为人造石墨。石墨粒子的含量例如相对于负极活性物质的总质量可以为90质量%以上,或者可以为95质量%以上。

[0041] 关于作为负极活性物质的Si系材料,例如可举出Si粒子、含Si的合金粒子、以及含Si的复合化物粒子等。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0042] Si粒子可以通过例如气相法、将硅切削粉进行微粉碎等而得到,可以通过任意的方法来制造。含Si的合金粒子例如可举出包含Si和金属的合金,所述金属选自:碱金属、碱土金属、过渡金属、稀土类金属、或者它们的组合。含Si的复合化物粒子例如包含锂离子导电相和分散于锂离子导电相的Si粒子。锂离子导电相为例如选自硅氧化物相、硅酸盐相以及碳相中的至少1种。

[0043] 硅酸盐相例如从锂离子传导性高等的方面出发,优选包含选自锂、钠、钾、铷、铯、钫、铍、镁、钙、锶、钡、镭中的至少1种元素。其中,硅酸盐相从锂离子传导性高等的方面出发,优选为包含锂的硅酸盐相(以下,有时称作硅酸锂相)。

[0044] 硅酸锂相例如由式:$Li_{2z}SiO_{2+z}$(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。

[0045] 在硅氧化物相中分散有Si粒子的复合化物粒子例如由通式SiO_x(优选0＜x＜2的范围、更优选0.5≤x≤1.6的范围)表示。在碳相中分散有Si粒子的复合化物粒子例如由通式Si_xC_y(优选0＜x≤1以及0＜y≤1的范围)表示。

[0046] 在Si系材料的粒子表面,优选形成由导电性高的材料构成的导电覆膜。作为导电

覆膜,可举出碳覆膜、金属覆膜以及金属化合物覆膜等,但从电化学稳定性等的方面出发,优选碳覆膜。碳覆膜例如可以通过使用乙炔、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,也可以通过用粘结材料使炭黑等导电填料固着于Si系材料的粒子表面来形成导电覆膜。

[0047] Si系材料的含量相对于负极活性物质的总质量为0.1质量%～5.0质量%的范围,优选为1.0质量%～5.0质量%的范围。当Si系材料的含量为上述范围时,与超出上述范围的情况相比,可抑制电池循环特性的降低,与少于上述范围的情况相比,可以实现电池的高容量化。

[0048] 对于负极合剂层中所含的纤维状碳,可举出作为电池的导电材料而使用的公知的材料,例如可举出碳纳米管(CNT)、碳纳米纤维(CNF)、气相生长碳纤维(VGCF)、静电纺丝法碳纤维、聚丙烯腈(PAN)系碳纤维、沥青系碳纤维等。可以认为通过在正极合剂层中含有纤维状碳,与不含纤维状碳的情况相比,例如可抑制随着电池的充放电而产生的石墨粒子与Si系材料的导电路径的断开,因此可抑制电池循环特性的降低。

[0049] 纤维状碳的最外周径为例如1nm～20nm的范围。纤维状碳的最外周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个纤维状碳的外径,并通过算术平均而求得。

[0050] 纤维状碳的纤维长度为例如0.1μm～20μm的范围。纤维状碳的纤维长度可以利用场发射型扫描显微镜(FE-SEM)测定任意的50个纤维状碳的长度,并通过算术平均而求得。

[0051] 纤维状碳例如从抑制电池的循环特性降低等的方面出发,优选包含碳纳米管。碳纳米管可举出单层碳纳米管、2层碳纳米管、多层碳纳米管。单层碳纳米管(SWCNT)是利用1层的石墨烯片材构成1根圆筒形状的碳纳米结构体,2层碳纳米管是2层的石墨烯片材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3层以上的石墨烯片材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,石墨烯片材是指:构成石墨(graphite)结晶的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,例如可举出针状、圆筒管状、鱼骨状(鱼骨或杯层叠型)、扑克状(薄片)以及线圈状等形态。

[0052] 碳纳米管(CNT)的通过拉曼分光测定而得到的G/D比优选为40～130。通过将碳纳米管的G/D比设为上述范围,与在上述范围外的情况相比,存在进一步抑制电池循环特性的降低的情况。

[0053] G/D比是指:在拉曼分光光谱中,G-Band(G带)($1550cm^{-1}$～$1600cm^{-1}$)的峰强度相对于D-Band(D带)($1300cm^{-1}$～$1350cm^{-1}$)的峰强度的比。需要说明的是,G/D比高的CNT表现出的结晶性高。

[0054] 碳纳米管的拉曼分光光谱可以使用拉曼分光装置(例如,日本分光公司制NRS-5500)来进行测量。例如,对在载玻片上分取碳纳米管并使用抹刀进行平坦化而制作的试料进行测定。测量条件例如以下所示。

[0055] 测定时间:5秒

[0056] 累计次数:2次

[0057] 减光滤波器OD:0.3

[0058] 物镜倍率:100倍

[0059] 测定范围:950cm^{-1}～1900cm^{-1}

[0060] 纤维状碳的含量例如从电池的高容量化、抑制循环特性的降低等的方面出发,相对于负极活性物质的总质量优选为0.01质量%～0.1质量%,更优选为0.01质量%～0.05质量%。

[0061] 负极合剂层在纤维状碳的基础上,也可以包含除了纤维状碳以外的导电材料。作为除了纤维状碳以外的导电材料,例如可举出炭黑、乙炔黑、科琴黑等。

[0062] 粘结材料例如可举出在正极11中例示出的粘结材料等。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。

[0063] [间隔件]

[0064] 间隔件13例如可使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片材。作为多孔性片材的具体例子,可举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为间隔件13的材质,聚乙烯、聚丙烯、包含乙烯和丙烯的至少一者的共聚物等烯烃系树脂、纤维素等是合适的。间隔件13可以为单层结构、层叠结构中的任意者。在间隔件13的表面也可以形成耐热层等。

[0065] [非水电解液]

[0066] 非水电解液包含非水溶剂和电解质盐。电解质盐例如可使用LiFSI、LiTFSI、$LiBF_4$、$LiPF_6$等锂盐。溶剂例如可使用: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;以及这些的2种以上的混合溶剂等。非水溶剂也可以含有上述这些溶剂的至少一部分氢被氟等卤素原子取代的卤代物。

[0067] 作为卤代物,例如可举出氟代碳酸亚乙酯(FEC)等氟化环状碳酸酯、氟化链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟化链状羧酸酯等。

[0068] 实施例

[0069] 以下,根据实施例对本申请进一步进行说明,但本申请不限定于这些实施例。

[0070] ＜实施例1＞

[0071] [正极的制作]

[0072] 将$LiCo_{0.979}Zr_{0.001}Mg_{0.01}Al_{0.01}O_2$ 95质量份、乙炔黑(AB)2.5质量份、和聚偏氟乙烯2.5质量份进行混合,适量添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极合剂浆料。接着,将该正极合剂浆料涂布于由厚度15μm的铝箔形成的正极集电体的两面,使涂膜干燥。使用压延辊将干燥的涂膜进行压延,然后切成规定的极板尺寸,制作在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。

[0073] [石墨粒子的制作]

[0074] 将焦炭粉碎至平均粒径(中值直径D50)成为12μm。向粉碎后的焦炭中添加作为粘结材料的沥青,使焦炭凝聚至平均粒径(中值直径D50)成为17μm。将该凝聚物以2800℃的温度烧成规定时间而进行石墨化,然后使用250目的筛子进行筛分,得到平均粒径(中值直径D50)为23μm的石墨粒子。石墨粒子的石墨化度的测定结果为75。石墨化度的计算方法如上述内容所述。

[0075] [负极的制作]

[0076] 将上述石墨粒子97质量份与Si系材料(组成:SiO)3质量份进行混合,由此准备负极活性物质。将该负极活性物质、羧甲基纤维素、苯乙烯丁二烯橡胶、和碳纳米管(CNT)以质

量比为100:1.0:1.0:0.02的方式进行混合。向该混合物中添加适量的水并进行混合,制备负极合剂浆料。将该负极合剂浆料涂布于由厚度10μm的铜箔形成的负极集电体的两面,使涂膜干燥。使用压延辊将干燥的涂膜进行压延,然后切成规定的极板尺寸,制作在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。

[0077] 根据制作的负极,测定石墨粒子的粒子内部空隙率的结果为3%。粒子内部空隙率的测定方法如上述内容所述。

[0078] [非水电解液的制备]

[0079] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、和碳酸甲乙酯(EMC)以体积比为10:10:80的体积比进行混合。在该混合溶剂中,使$LiPF_6$以浓度成为1.0摩尔/L的方式溶解,制备非水电解液。

[0080] [非水电解液二次电池的制作]

[0081] 在正极与负极之间,配置由聚乙烯制微多孔膜形成的间隔件,将它们进行卷绕,并在最外周面粘合胶带,制作圆筒状的卷绕型电极体。将该电极体进行压制,制成偏平型的电极体。

[0082] 准备包含树脂层(聚丙烯)/粘接剂层/铝合金层/粘接剂层/树脂层(聚丙烯)的5层结构的片状层压材料。将该层压材料进行翻折而形成底部,制作形成有杯状的电极体收纳空间的外装体。并且,在氩气气氛下的手套操作箱内,将上述电极体和上述非水电解液收纳至外装体内的电极体收纳空间中。将外装体内部进行减压,并使非水电解液浸渗至间隔件,然后将外装体的开口部进行密封,制作非水电解液二次电池。

[0083] <实施例2>

[0084] 在石墨粒子的制作中,将凝聚物以2800℃的温度烧成而进行石墨化时的烧成时间设为比实施例1短,除此以外,与实施例1同样地制作石墨粒子。实施例2的石墨粒子的石墨化度的测定结果为72。除了使用上述石墨粒子以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。根据实施例2的负极,测定石墨粒子的粒子内部空隙率的结果为3%。

[0085] <实施例3>

[0086] 在负极的制作中,准备混合有石墨粒子99质量份和Si系材料(组成:SiO)1质量份的负极活性物质,除此以外,与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0087] <实施例4>

[0088] 在负极的制作中,准备混合有石墨粒子96质量份和Si系材料(组成:SiO)4质量份的负极活性物质,除此以外,与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0089] <比较例1>

[0090] 在石墨粒子的制作中,将凝聚物以3000℃的温度烧成,除此以外,与实施例1同样地制作石墨粒子。比较例1的石墨粒子的石墨化度的测定结果为85。

[0091] 在负极的制作中,仅使用比较例1的石墨粒子作为负极活性物质,没有使用Si系材料,没有添加碳纳米管(CNT),除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0092] <比较例2>

[0093] [石墨粒子的制作]

[0094] 将焦炭粉碎至平均粒径(中值直径D50)成为15μm,在向粉碎后的焦炭中添加作为粘结材料的沥青使之凝聚后,进一步在各向同性的压力下制作具有1.6g/cm^3～1.9g/cm^{3}的密度的块状成形体。将该块状成形体以3000℃的温度烧成规定时间而进行石墨化。接着,将石墨化的块状成形体进行粉碎,使用250目的筛子进行筛分,得到平均粒径(中值直径D50)为23μm的石墨粒子。该石墨粒子的石墨化度的测定结果为85。

[0095] 在负极的制作中,仅使用比较例2的石墨粒子作为负极活性物质,没有使用Si系材料,没有添加碳纳米管(CNT),除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。根据比较例2的负极,测定石墨粒子的粒子内部空隙率的结果为10%。

[0096] <比较例3>

[0097] 在负极的制作中,使用比较例1的石墨粒子,没有添加碳纳米管(CNT),除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0098] <比较例4>

[0099] 在负极的制作中,使用比较例1的石墨粒子,除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0100] <比较例5>

[0101] 在负极的制作中,没有添加碳纳米管(CNT),除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0102] <比较例6>

[0103] 在负极的制作中,使用实施例2的石墨粒子,没有添加碳纳米管(CNT),除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0104] <比较例7>

[0105] 在负极的制作中,没有使用Si系材料作为负极活性物质,没有添加碳纳米管(CNT),除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0106] <比较例8>

[0107] 在石墨粒子的制作中,将凝聚物以2800℃的温度烧成,除此以外,与比较例2同样地制作石墨粒子。比较例8的石墨粒子的石墨化度的测定结果为75。在负极的制作中,使用比较例8的石墨粒子,除此以外,与实施例1同样地制作负极,使用该负极与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。根据比较例8的负极,测定石墨粒子的粒子内部空隙率的结果为10%。

[0108] <比较例9>

[0109] 在负极的制作中,准备混合有石墨粒子94质量份与Si系材料(组成:SiO)6质量份的负极活性物质,除此以外,与实施例1同样地制作非水电解液二次电池。

[0110] [负极的电解液渗透性试验]

[0111] 测定在各实施例和各比较例的负极的负极合剂层表面滴加3μL聚碳酸亚乙酯后,直至聚碳酸亚乙酯的液滴渗透至负极合剂层内部、从负极合剂层表面消失为止的时间(电解液渗透时间)。该电解液渗透时间越短,表示电解液渗透性越高。

[0112] [电池容量的测定]

[0113] 将各实施例和各比较例的非水电解液二次电池在25℃的温度环境下进行恒流充电(电流1It＝800mA、终止电压4.2V),然后进行恒压充电(电压4.2V、终止电流40mA)。此后,以800mA进行恒流放电直至终止电压2.75V。测定此时的放电容量作为电池容量。

[0114] [充放电循环试验]

[0115] 将各实施例和各比较例的试验电池单元在25℃的温度环境下进行恒流充电(电流1It＝800mA、终止电压4.2V),然后进行恒压充电(电压4.2V、终止电流40mA)。此后,以800mA进行恒流放电直至终止电压2.75V。将该充放电作为1个循环,进行300个循环。根据以下的式子,算出各实施例和各比较例的试验电池单元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,表示越可以抑制循环特性的降低。

[0116] 容量保持率(%)＝(第300次循环的放电容量/第1次循环的放电容量)×100

[0117] 表1中汇总了各实施例和各比较例的试验结果。其中,对于电池容量以及电解液渗透时间而言,是将比较例1的结果作为基准(100)而示出作为相对值的其他实施例和比较例的结果。

[0118] [表1]

[0119]

	石墨粒子		Si系材料	CNT	电池容量	容量保持率（%）	电解液渗透时间
	石墨化度	粒子内部空隙率（%）	含量（质量%）	含量（质量%）			
比较例1	85	3	0.0	0.00	100	92	100
比较例2	85	10	0.0	0.00	100	92	110
比较例3	85	3	3.0	0.00	105	75	101
比较例4	85	3	3.0	0.02	104	92	101
比较例5	75	3	3.0	0.00	102	68	80
比较例6	72	3	3.0	0.00	101	62	75
比较例7	75	3	0.0	0.00	96	97	80
比较例8	75	10	3.0	0.02	101	92	105
比较例9	75	3	6.0	0.02	108	85	80
实施例1	75	3	3.0	0.02	103	92	80
实施例2	72	3	3.0	0.02	102	91	75
实施例3	75	3	1.0	0.02	101	96	80
实施例4	75	3	4.0	0.02	105	90	80

[0120] 满足负极合剂层包含含有石墨粒子和Si系材料的负极活性物质以及纤维状碳、石墨粒子的石墨化度为70～80的范围、石墨粒子的粒子内部空隙率为1％～5％的范围、Si系

材料的含量相对于负极活性物质的总质量为0.1质量％～5.0质量％的范围这些全部要件的实施例1～4与比较例1相比，显示出更高的电池容量，且显示出与比较例1同等或其以上的抑制循环特性降低的效果，另外，与比较例1相比，负极的电解液渗透性得到了改善。

[0121] 附图标记说明

[0122] 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:电池壳体;16:壳体主体;17:封口体;18、19:绝缘板;20:正极引线;21:负极引线;22:伸出部;23:过滤器;24:下阀体;25:绝缘构件;26:上阀体;27:盖;28:衬垫;30:石墨粒子;34:内部空隙;36:外部空隙。

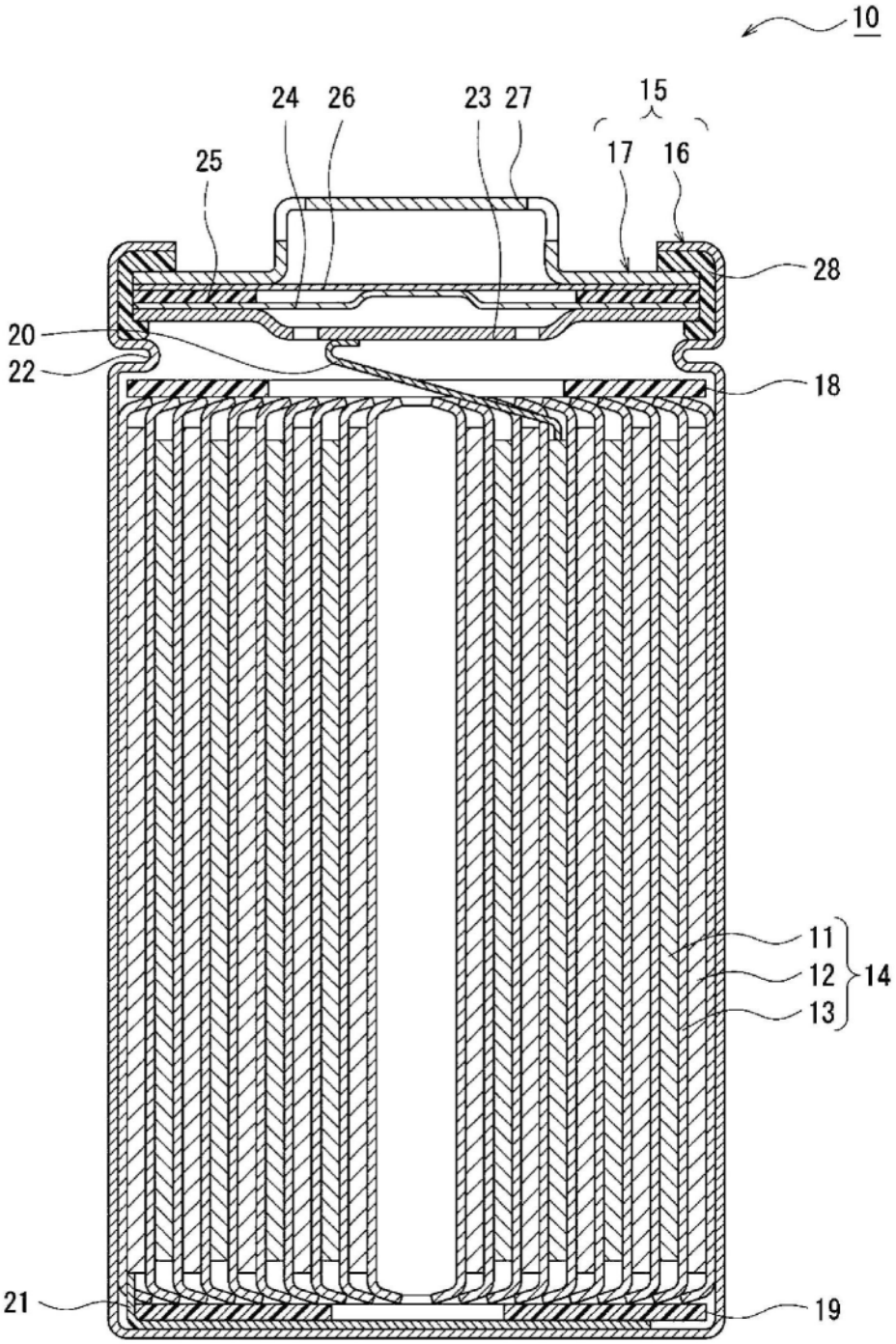

图1

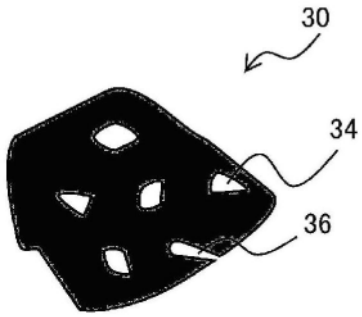

图2