(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 114467192 A
(43)申请公布日 2022.05.10

(21)申请号 202080067980.0

(22)申请日 2020.09.03

(30)优先权数据
2019-179619 2019.09.30 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.03.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/033371 2020.09.03

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/065320 JA 2021.04.08

(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 原田朋宏 山本梨乃

(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 4/131(2010.01)
C01G 53/00(2006.01)
H01M 4/505(2010.01)
H01M 4/525(2010.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/052(2010.01)

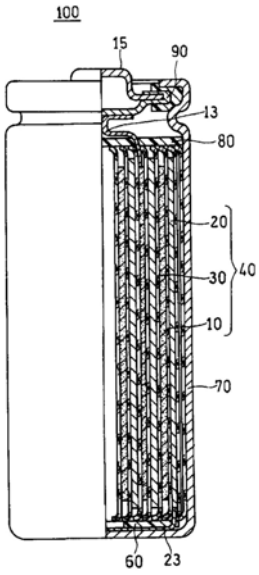
权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54)发明名称

非水电解质二次电池用正极和非水电解质二次电池

(57)摘要

非水电解质二次电池用正极具备正极合剂层。前述正极合剂层包含正极活性物质、第1粘结剂、及第2粘结剂。前述正极活性物质包含由$Li_aNi_xCo_yMe_{(1-x-y)}O_2$(此处,$0.97\leq a\leq 1.2$、$0.5\leq x\leq 1$、和$0\leq y\leq 0.1$,元素Me包含选自由Al、Mn、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、和Zr组成的组中的至少一种)所示的复合氧化物。前述第1粘结剂为至少包含偏氟乙烯单元的高分子粘结剂。前述第2粘结剂为至少包含二烯单元的高分子粘结剂。前述第2粘结剂在前述第1粘结剂和前述第2粘结剂的总量中所占的比例为5质量%以上且35质量%以下。



CN 114467192 A

1.一种非水电解质二次电池用正极,其具备正极合剂层,

所述正极合剂层包含正极活性物质、第1粘结剂、及第2粘结剂,

所述正极活性物质包含由下述式(1)所示的复合氧化物,

$Li_aNi_xCo_yMe_{(1-x-y)}O_2$ (1)

此处,0.97≤a≤1.2、0.5≤x≤1、和0≤y≤0.1,元素Me包含选自由Al、Mn、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、和Zr组成的组中的至少一种,

所述第1粘结剂为至少包含偏氟乙烯单元的高分子粘结剂,

所述第2粘结剂为至少包含二烯单元的高分子粘结剂,

所述第2粘结剂在所述第1粘结剂和所述第2粘结剂的总量中所占的比例为5质量%以上且35质量%以下。

2.根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用正极,其中,所述正极合剂层的摩擦系数为0.3以上且0.5以下。

3.根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池用正极,其中,所述第1粘结剂和所述第2粘结剂的总量在所述正极合剂层中所占的比例为0.4质量%以上且1.5质量%以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的非水电解质二次电池用正极,其满足0.8≤x≤1。

5.根据权利要求1～4中任一项所述的非水电解质二次电池用正极,其中,所述Me至少包含Al。

6.根据权利要求5所述的非水电解质二次电池用正极,其满足0.01≤y≤0.05。

7.根据权利要求5或6所述的非水电解质二次电池用正极,其中,所述Me还包含Mn,

Mn相对于Al的原子比为0.9以下。

8.一种非水电解质二次电池,其具备:权利要求1～7中任一项所述的正极、负极、及锂离子传导性的非水电解质。

非水电解质二次电池用正极和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用正极和非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池等非水电解质二次电池例如用于计算机和智能手机等ICT用途、车载用途、以及蓄电用途等用途中。在这样的用途中，对于非水电解质二次电池要求进一步的高容量化。作为使非水电解质二次电池高容量化的方法之一，可列举出在正极中使正极活性物质高密度化的方法。

[0003] 专利文献1提出了一种锂二次电池用正极，其包含正极活性物质层，所述正极活性物质层含有平均粒径1μm～20μm的大粒径活性物质和平均粒径5nm～100nm的小粒径活性物质，活性物质的填充率为80％以上。

[0004] 专利文献2提出了一种非水电解质二次电池，其中，作为正极活性物质，以特定的重量比的范围包含层状型锂过渡金属氧化物的颗粒A和尖晶石型锂过渡金属氧化物的颗粒B，具有正极活性物质的粒度分布在1～50μm的范围的基于颗粒A的峰和基于颗粒B的峰，体积标准的粒度分布中的、颗粒A的粒径(D50)和颗粒B的粒径(D50)满足特定的公式，颗粒A的粒径(D95)和颗粒B的粒径(D95)满足特定的公式。

[0005] 专利文献3提出了将正极活性物质粉末用于锂二次电池用的正极，所述正极活性物质粉末以特定的重量比的范围包含第1粒状粉末和第2粒状粉末，所述第1粒状粉末通过聚集了多个由通式$Li_pNi_xCo_yMn_zM_qF_a$所示的锂复合氧化物的微粒而形成，平均粒径D50为3～15μm，压缩破坏强度为50MPa以上，所述第2粒状粉末的压缩破坏强度低于40MPa。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2009-146788号公报

[0009] 专利文献2:国际公开第2014/041793号

[0010] 专利文献3:国际公开第2005/020354号

发明内容

[0011] 专利文献1和2中，粒径的控制繁杂。另外，使用平均粒径不同的正极活性物质颗粒组时，分散状态容易变得不均匀。如使用专利文献3那样强度不同的正极活性物质颗粒组时，所组合的正极活性物质的种类有限。

[0012] 可认为:在制作非水电解质二次电池用的正极时，若能将正极活性物质颗粒微粉化，则即使不使用平均粒径不同的正极活性物质颗粒组、或不使用强度不同的正极活性物质颗粒组，也能够提高正极活性物质的密度。

[0013] 本公开的一个方面涉及一种非水电解质二次电池用正极，其具备正极合剂层，

[0014] 前述正极合剂层包含正极活性物质、第1粘结剂、及第2粘结剂，

[0015] 前述正极活性物质包含由下述式(1)所示的复合氧化物，

[0016] $Li_aNi_xCo_yMe_{(1-x-y)}O_2$ (1)

[0017] (此处,0.97≤a≤1.2、0.5≤x≤1、和0≤y≤0.1,元素Me包含选自由Al、Mn、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、和Zr组成的组中的至少一种。)

[0018] 前述第1粘结剂为至少包含偏氟乙烯单元的高分子粘结剂,

[0019] 前述第2粘结剂为至少包含二烯单元的高分子粘结剂,

[0020] 前述第2粘结剂在前述第1粘结剂和前述第2粘结剂的总量中所占的比例为5质量%以上且35质量%以下。

[0021] 本公开的另一方面涉及一种非水电解质二次电池,其具备:上述的正极、负极、及锂离子传导性的非水电解质。

[0022] 非水电解质二次电池的正极中,能够确保高的正极活性物质密度。

附图说明

[0023] 图1是示意性示出本公开的一实施方式的非水电解质二次电池的纵向截面图。

具体实施方式

[0024] 本公开的一实施方式的非水电解质二次电池用正极具备正极合剂层。正极通常具备正极合剂层、及正极集电体。正极合剂层包含正极活性物质、第1粘结剂、及第2粘结剂。

[0025] 正极活性物质包含由下述式(1)所示的复合氧化物,

[0026] $Li_aNi_xCo_yMe_{(1-x-y)}O_2$ (1)

[0027] (此处,0.97≤a≤1.2、0.5≤x≤1、和0≤y≤0.1,元素Me包含选自由Al、Mn、B、W、Sr、Mg、Mo、Nb、Ti、Si、和Zr组成的组中的至少一种。)。以下有时将式(1)所示的复合氧化物称为氧化物(1)。

[0028] 第1粘结剂为至少包含偏氟乙烯单元的高分子粘结剂。第2粘结剂为至少包含二烯单元的高分子粘结剂。第2粘结剂在第1粘结剂和第2粘结剂的总量中所占的比例为5质量%以上且35质量%以下。需要说明的是,本说明书中,第2粘结剂中,二烯单元中也包括二烯单元的氢化物。

[0029] 氧化物(1)的颗粒有颗粒的压缩破坏强度相对较大的倾向。这样的颗粒在形成正极合剂层时难以被微粉化,因此在正极合剂层中进行高填充存在限度。根据本公开,如上所述,使用包含氧化物(1)的正极活性物质时,以特定的比例使用第1粘结剂和第2粘结剂。通过以特定的比例使用第1粘结剂和第2粘结剂,从而能够适度地控制正极合剂中的第1粘结剂的分散状态,能够提高第1粘结剂的结晶部的比例。第1粘结剂的结晶部具有刚直性,因此能够适度地增大正极合剂的摩擦系数。正极合剂层可通过对正极合剂施压而形成。因此,在形成正极合剂层时,伴随正极合剂的加压产生的应力容易作用于氧化物(1)的颗粒,颗粒容易出现裂纹。其结果,由于在正极合剂层中高填充正极活性物质,因此能够提高正极中的活性物质密度。

[0030] 第2粘结剂在第1粘结剂和第2粘结剂的总量中所占的比例超过35质量%的情况及小于5质量%的情况,正极合剂层的摩擦系数均降低,难以提高正极合剂层中的活性物质密度。第2粘结剂的比例超过35质量%时,无法适度地保持第1粘结剂的分散状态,第1粘结剂的结晶性降低、刚直性降低,因此正极合剂层的摩擦系数降低。另外,第2粘结剂的比例小于

5质量%时，第1粘结剂对物性的影响占主导，几乎无法得到加入第2粘结剂的效果。

[0031] 第2粘结剂的比例为35质量%以下，也可以为34质量%以下。第2粘结剂的比例为5质量%以上，也可以为8质量%以上。

[0032] 第1粘结剂和第2粘结剂的总量在正极合剂层中所占的比例例如为0.1质量%以上，优选0.4质量%以上。第1粘结剂和第2粘结剂的总量的比例例如为3质量%以下，优选1.5质量%以下。第1粘结剂和第2粘结剂的总量的比例为这样的范围时，能够确保高容量且确保正极活性物质的更高的填充性。

[0033] 氧化物(1)的组成为完全放电时的非水电解质二次电池的正极中的组成。氧化物(1)中，表示锂的摩尔比的a值因充放电而增减。

[0034] 满充电时是指：将电池的额定容量设为C时，将电池充电至例如为0.98×C以上的充电状态(SOC:State of Charge)的状态。满充电时的氧化物(1)的组成如下求出：使用碳酸甲乙酯(EMC)清洗从满充电状态的电池中取出的正极并进行干燥，进行求出。更具体而言，从干燥后的正极中采集规定量的正极合剂，利用电感耦合等离子体发射光谱分析进行元素的定量分析，由此能够求出氧化物(1)的组成。

[0035] 正极合剂层的摩擦系数优选为0.3以上，也可以为0.31以上。正极合剂层的摩擦系数为这样的范围时，正极合剂中，能够确保氧化物(1)的颗粒的滑动性低的状态。因此，形成正极合剂层时，能使氧化物(1)的颗粒更容易微粉化。正极合剂层的摩擦系数优选为0.5以下，也可以为0.4以下。正极合剂层的摩擦系数为这样的范围时，能够确保氧化物(1)的颗粒的适度的滑动性，由于颗粒容易排列在正极合剂层中，因此有利于在正极合剂层中高填充正极活性物质。

[0036] 本说明书中，正极合剂层的摩擦系数是指静摩擦系数。正极合剂层的摩擦系数可依据JIS K 7125:1999的塑料薄膜和片的摩擦系数试验方法进行测定。正极合剂层的摩擦系数可对如下正极的正极合剂层进行测定，所述正极：组装非水电解质二次电池前的正极、或从非水电解质二次电池中取出并使用EMC进行清洗、经干燥的正极。摩擦系数的测定例如使用株式会社岛津制作所制的精密万能试验机(AUTOGRAPH AG-X plus)进行。

[0037] 如此，根据本公开，能够在正极合剂层中高填充氧化物(1)的颗粒，因此能够提高正极活性物质的密度。更具体而言，能够将正极合剂层中的正极活性物质的密度提高至例如3.67g/cm^{3}以上(优选为3.68g/cm^{3}以上)。正极活性物质的密度的上限没有特别限制，从容易确保高循环特性的观点出发，正极活性物质的密度也可以为3.75g/cm^{3}以下。

[0038] 正极合剂层中的正极活性物质密度可以对如下正极的正极合剂层按以下的步骤进行测定，所述正极：组装非水电解质二次电池前的正极、或从非水电解质二次电池中取出并使用EMC进行清洗、经干燥的正极。针对正极合剂层的、不包括引线的连接部等的相对较平坦的长50mm×宽50mm的尺寸的区域，测定正极合剂层的厚度。由长和宽的尺寸、以及厚度求出该区域中的正极合剂层的表观体积。从正极集电体上剥离该区域的正极合剂，利用电感耦合等离子体发射光谱分析或原子吸光分析进行元素的定量分析，由此求出正极活性物质的质量。用该质量除以表观体积，由此求出正极合剂层中的正极活性物质的密度。

[0039] 从确保更高的容量的观点出发，氧化物(1)中，Ni的比率x也可以为0.8≤x≤1。另外，若Ni的比率大，在形成正极合剂层时，颗粒难以被粉碎。根据本公开，如上所述，通过以特定的比例使用第1粘结剂和第2粘结剂，包含氧化物(1)的正极活性物质的颗粒容易被微

粉碎。因此，即使在0.8≤x≤1的情况下，也能够将氧化物(1)的颗粒容易地微细化，能够在正极合剂层中高填充正极活性物质。

[0040] 从容易确保氧化物(1)的更高的热稳定性的观点出发，氧化物(1)中，元素Me优选至少包含Al。另外，元素Me包含Al时，形成正极合剂层的时氧化物(1)的颗粒难以被粉碎。根据本公开，通过以特定的比例使用第1粘结剂和第2粘结剂，包含氧化物(1)的正极活性物质的颗粒容易被微粉碎。因此，即使在元素Me至少包含Al的情况下，也能够将氧化物(1)的颗粒容易地微细化，能够在正极合剂层中高填充正极活性物质。

[0041] 元素Me至少包含Al时，Co的比率y也可以为0.01≤y。在此情况下，能够增大氧化物(1)的颗粒的压缩破坏强度，能够提高颗粒的微细化的效率。从低成本化的观点出发，优选为y≤0.05。

[0042] Me包含Al时，可以进一步包含Mn。在此情况下，能够抑制氧化物(1)的颗粒的压缩破坏强度的增加，因此容易将颗粒进一步微细化。Mn相对于Al的原子比(＝Mn/Al)优选为0.9以下。在此情况下，容易确保更高的容量和循环特性。另外，容易使氧化物(1)的晶体结构稳定化。Mn/Al比也可以为0.7以下。从容易确保高热稳定性的观点出发，Mn/Al比优选为0.4以上。

[0043] 以下对非水电解质二次电池的构成进行更具体地说明。

[0044] (正极)

[0045] 正极具备正极合剂层。正极通常具备保持正极合剂层的正极集电体。正极合剂层可以形成于正极集电体的一个表面，也可以形成于两个表面。

[0046] 正极集电体例如可以使用金属箔。作为构成正极集电体的金属，例如可列举出铝(Al)、钛(Ti)、包含这些金属元素的合金、不锈钢等。

[0047] 正极合剂层可以包含正极活性物质、第1粘结剂和第2粘结剂作为必需成分，可以包含导电剂、添加剂等作为任意成分。作为添加剂，例如可以利用公知的材料。

[0048] 正极活性物质包含氧化物(1)。氧化物(1)包含层状岩盐型的晶体结构。氧化物(1)的Ni比率高，因此有利于高容量化和低成本化。另外，氧化物(1)包含Co，因此有利于电池的长寿命化等。

[0049] 氧化物(1)中，元素Me优选为选自由Al、Mn、W、Mg、Mo、Nb、Ti、Si和Zr组成的组中的至少1种。需要说明的是，可认为Mn、W、Nb、Mg、Zr等有助于晶体结构的稳定化。

[0050] 氧化物(1)中，可以将原子比Co/Al设定为0～1.0。

[0051] 正极活性物质可以包含除氧化物(1)以外的其它氧化物。作为其它氧化物，例如可列举出$Li_{\alpha}CoO_2$、$Li_{\alpha}NiO_2$、$Li_{\alpha}MnO_2$、$Li_{\alpha}Co_{\beta}M_{1-\beta}O_{\gamma}$(M为选自由Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B组成的组中的至少1种)、$LiMPO_4$(M为选自由Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B组成的组中的至少1种)等。此处，$0<\alpha\leq1.1$、$0\leq\beta\leq0.9$和$2\leq\gamma\leq2.3$。需要说明的是，表示锂的摩尔比的α值因充放电而增减。这些氧化物中的组成与氧化物(1)的情况同样地成为完全放电时的组成。

[0052] 正极活性物质整体中所占的氧化物(1)的比例例如为50质量％以上，也可以为80质量％以上或90质量％以上。也可以仅由氧化物(1)构成正极活性物质。

[0053] 正极合剂层至少包含第1粘结剂和第2粘结剂作为粘结剂。正极合剂可以包含除第1粘结剂和第2粘结剂以外的第3粘结剂。

[0054] 第1粘结剂是至少包含偏氟乙烯(VDF)单元的高分子粘结剂。作为第1粘结剂,可列举出聚偏氟乙烯(PVDF)、包含VDF单元与共聚单体单元的共聚物等。作为共聚物,例如可列举出选自由烯烃单元和卤代烯烃单元组成的组中的至少一种与VDF的共聚物。作为烯烃,可列举出乙烯、丙烯等。作为卤代烯烃,可列举出具有氟和氯中的至少一者的烯烃等。卤代烯烃例如也可以为全氟烯烃。作为全氟烯烃,可列举出四氟乙烯、六氟丙烯等。然而,这些共聚单体仅仅是示例,不限定于这些。

[0055] VDF共聚物中所占的VDF单元的比率例如为50摩尔%以上,也可以为80摩尔%以上。

[0056] 第2粘结剂包含二烯单元。作为二烯单元,可列举出共轭二烯单元、非共轭二烯单元、或它们的氢化物等。第2粘结剂优选至少包含共轭二烯单元或其氢化物。作为共轭二烯单元,可列举出丁二烯单元、异戊二烯单元、戊二烯单元、或其取代物等。作为丁二烯单元,可列举出1,3-丁二烯单元、2,3-二甲基-1,3-丁二烯单元等。第2粘结剂可以包含一种或两种以上的二烯单元。

[0057] 第2粘结剂可以包含除二烯单元以外的其它共聚单体单元。作为第2粘结剂中的其它共聚单体单元,例如可列举出乙烯基氰化物单元、丙烯酸系单体、α,β-不饱和羧酸或其酸酐、乙烯基系单体、烯丙基系单体、烯烃等。作为乙烯基氰化物单元,可列举出丙烯腈、甲基丙烯腈等。作为丙烯酸系单体,可列举出丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺等。作为α,β-不饱和羧酸,可列举出除丙烯酸和甲基丙烯酸以外的α,β-不饱和羧酸。作为这样的不饱和羧酸,例如可列举出马来酸、富马酸等。作为乙烯基系单体,可列举出乙烯基酯、乙烯基醚、芳香族乙烯基化合物或其卤化物、乙烯基卤化物等。作为烯丙基系单体,可列举出烯丙基酯、烯丙基醚等。作为烯烃,可列举出乙烯、丙烯、和它们的卤化物等。作为乙烯基系单体的卤化物(也包括乙烯基卤化物)和烯烃的卤化物,可列举出氟化物、氯化物等。其它共聚单体可以具有取代基。作为取代基,例如可列举出羟基、羟基烷基、烷氧基、羧基、烷氧基羰基、酰基、磺酸基、磺酸酯基、膦酸基、磷酸酯基、膦酸酯基、氨基、烷基氨基、酰基氨基等,但不限定于这些。这些其它共聚单体仅仅是示例,不限定于这些。第2粘结剂可以包含其它共聚单体单元中的一种或包含两种以上。

[0058] 作为第3粘结剂,例如可以示例出氟树脂、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、聚乙烯基吡咯烷酮、聚醚砜、橡胶颗粒等。其中,第3粘结剂与第1粘结剂和第2粘结剂不同。正极合剂层可以包含一种第3粘结剂,也可以包含两种以上。

[0059] 正极合剂层中包含的粘结剂整体中所占的第1粘结剂和第2粘结剂的总量的比例例如为50质量%以上,也可以为80质量%以上或90质量%以上。也可以仅由第1粘结剂和第2粘结剂构成正极合剂层中包含的粘结剂整体。

[0060] 作为导电剂,例如可以使用公知者。作为导电剂,可示例出炭黑、导电性纤维、和氟化碳。作为炭黑,例如可列举出乙炔黑。作为导电性纤维,可列举出碳纤维、金属纤维等。碳纤维中也包括碳纳米管。正极合剂层可以包含1种导电剂,也可以包含2种以上。

[0061] 正极合剂层可以如下形成:将在分散介质中分散有包含正极活性物质、粘结剂和导电剂等的正极合剂的正极浆料涂布于正极集电体的表面进行干燥,由此可以形成。干燥后的涂膜通常在涂膜的厚度方向上被压缩。

[0062] 形成正极合剂层时，从容易对正极活性物质颗粒施加应力的观点出发，正极浆料中使用的正极活性物质的平均粒径优选10μm以上。从容易低成本化的观点出发，正极浆料中使用的正极活性物质的平均粒径优选为13μm以下。

[0063] 需要说明的是，正极浆料中使用的正极活性物质的平均粒径是指：利用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(换言之，体积平均粒径)。

[0064] (负极)

[0065] 负极例如具备：包含负极活性物质的负极合剂层、及负载负极合剂层的负极集电体。负极活性物质至少包含吸藏和释放锂离子的碳材料。

[0066] 负极集电体例如可以使用金属箔。作为构成负极集电体的金属，优选不与锂金属发生反应的金属，例如可列举出铜、镍、铁和包含这些金属元素的合金等。

[0067] 负极合剂层例如可以通过将在分散介质中分散有负极合剂的负极浆料涂布于负极集电体的表面并进行干燥而形成。可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。负极合剂层可以形成于负极集电体的一个表面，也可以形成于两个表面。

[0068] 负极合剂可以包含负极活性物质作为必需成分，可以包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。作为粘结剂、导电剂、增稠剂，例如可以利用公知的材料。粘结剂可以从针对正极合剂层所示例的第1～第3粘结剂中选择。作为导电剂，可以从针对正极合剂层所示例者中选择。另外，负极活性物质包含吸藏和释放锂离子的碳材料作为必需成分。

[0069] 作为吸藏和释放锂离子的碳材料，可列举出石墨、易石墨化碳、难石墨化碳等。易石墨化碳有时被称为软碳。难石墨化碳有时被称为硬碳。其中优选：充放电的稳定性优异、不可逆容量也少的石墨。另外，负极活性物质可以包含除碳材料以外的材料。负极活性物质的80质量％以上或90质量％以上为石墨是优选的。

[0070] 石墨是石墨型晶体结构发达的碳材料，例如也可以是利用X射线衍射法测得的(002)面的晶面间距d002为3.4Å以下的石墨。石墨的微晶尺寸也可以为100Å以上。微晶尺寸可通过例如谢勒(Scherrer)法进行测定。

[0071] 作为可以用作负极活性物质的除碳材料以外的材料，可列举出合金系材料。合金系材料是包含至少1种能与锂形成合金的金属的材料，例如可列举出硅、锡、硅合金、锡合金、硅化合物等。

[0072] 作为合金系材料，可以使用具有锂离子导电相、及分散在该相中的硅颗粒的复合材料。作为锂离子导电相，可以使用硅酸盐相、95质量％以上为二氧化硅的硅氧化物相。

[0073] (非水电解质)

[0074] 非水电解质包含非水溶剂、及溶解于非水溶剂中的锂盐。非水电解质中的锂盐的浓度例如为0.5～2mol/L。非水电解质可以含有公知的添加剂。

[0075] 作为非水溶剂，例如使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯等。作为环状碳酸酯，可列举出碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯等。作为链状碳酸酯，可列举出碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯等。作为环状羧酸酯，可列举出γ-丁内酯、γ-戊内酯等。非水溶剂可以单独使用1种，也可以组合使用两种以上。

[0076] 作为锂盐，例如可以使用含氯酸的锂盐、含氟酸的锂盐、含氟酰亚胺的锂盐、卤化锂等。作为含氯酸的锂盐，可列举出$LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$等。作为含氟酸的锂盐，可列举出$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$等。作为含氟酰亚胺的锂盐，可列举出

$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等。作为卤化锂，可列举出LiCl、LiBr、LiI等。锂盐可以单独使用1种，也可以组合使用两种以上。

[0077] (分隔件)

[0078] 可以在正极和负极之间夹设分隔件。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、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。

[0079] (非水电解质二次电池)

[0080] 非水电解质二次电池的种类、形状没有特别限定。例如可以从圆筒型、硬币型、方型、片型、扁平型等各种形状中适宜选择。电极组的形态也没有特别限定，例如也可以为卷绕型、层叠型等。

[0081] 作为一例，图1示出圆筒型的非水电解质二次电池的纵向截面图。非水电解质二次电池100包含卷绕式电极组40、及未图示的非水电解质。电极组40分别包含带状的正极10、负极20和分隔件30。正极引线13与正极10连接，负极引线23与负极20连接。正极引线13的长度方向的一端部与正极10连接、另一端部与封口板90连接。封口板90具备正极端子15。负极引线23的一端与负极20连接，另一端与成为负极端子的电池外壳70的底部连接。电池外壳(电池罐)70为金属制，由例如铁形成。电极组40的上方和下方分别配置有树脂制的上部绝缘环80和下部绝缘环60。需要说明的是，图示例中，对具备卷绕型的电极组的圆筒型电池进行说明，但可以不限定于该情况地应用本实施方式。

[0082] [实施例]

[0083] 以下，基于实施例和比较例对本发明进行具体地说明，但本发明不限定于以下的实施例。

[0084] 《实施例1～3和比较例1》

[0085] 以规定的质量比将作为正极活性物质的锂镍复合氧化物、粘结剂、乙炔黑、及N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合，制备了正极浆料。作为粘结剂，使用作为第1粘结剂的聚偏氟乙烯、及作为第2粘结剂的改性丁二烯橡胶(包含丙烯腈单元)。将第2粘结剂在第1粘结剂和第2粘结剂的总量中所占的比例设为表1所示的值。第1粘结剂和第2粘结剂的总量在正极浆料的固体成分(换言之，正极合剂层)中所占的比率为1质量％。作为锂镍复合氧化物，使用NCA1($LiNi_{0.9}Co_{0.05}Al_{0.05}O_2$、D50:12μm)或NCA2($LiNi_{0.9}Co_{0.04}Al_{0.06}O_2$、D50:12μm)。

[0086] 在作为正极集电体的铝箔这两者的表面涂布正极浆料，使涂膜干燥后进行压延，在铝箔这两者的表面形成正极合剂层。如此制作了非水电解质二次电池用正极。

[0087] 《比较例2～3》

[0088] 未使用第2粘结剂，除此以外与实施例1或实施例3同样地制作了正极。

[0089] 《评价》

[0090] (1)摩擦系数

[0091] 按上述的步骤求出正极的正极合剂层的表面的摩擦系数。

[0092] (2)正极活性物质密度

[0093] 按上述的步骤求出正极中的正极活性物质的密度。

[0094] 将结果示于表1。表1中，E1～E3是实施例1～3，R1～R3是比较例1～3。

[0095] [表1]

[0096]

	E1	E2	E3	R1	R2	R3
正极活性物质	NCA1	NCA1	NCA2	NCA1	NCA1	NCA2
第2粘结剂的比例(质量%)	8	34	8	45	0	0
正极合剂层的静摩擦系数	0.32	0.31	0.31	0.27	0.29	0.29
正极活性物质密度(g/cm^3)	3.7	3.71	3.68	3.65	3.65	3.6

[0097] 如表1所示，第2粘结剂的比例低于5质量%或超过35质量%时，正极合剂层的摩擦系数低、正极活性物质密度也小。相对于此，第2粘结剂的比例为5质量%以上且35质量%以下的实施例的正极中，与比较例相比，正极合剂层的摩擦系数变大，能够改善正极活性物质密度。

[0098] 《非水电解质二次电池》

[0099] 使用实施例中制作的正极制作了非水电解质二次电池。按以下的步骤制作了非水电解质二次电池。

[0100] (1)负极的制作

[0101] 以规定的质量比将人造石墨(平均粒径30μm)、乙炔黑、及聚偏氟乙烯混合，添加NMP，制备了负极浆料。接着，在作为负极集电体的电解铜箔的表面涂布负极浆料，使涂膜干燥后进行压延，在铜箔的两面形成了负极合剂层。

[0102] (2)非水电解质的制备

[0103] 将$LiPF_6$以1.0mol/L浓度溶解于以3:7的体积比包含碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的混合溶剂中而制备了非水电解液。

[0104] (3)非水电解质二次电池的组装

[0105] 在正极和负极上分别安装引线极耳，以引线位于最外周部的方式隔着分隔件将正极和负极卷绕成螺旋状，由此制作了电极组。将电极组插入将铝箔作为阻隔层的层压薄膜制的外壳体内，在105℃下进行2小时真空干燥后，注入电解液，将外壳体的开口部密封，得到非水电解质二次电池。

[0106] 使用得到的非水电解质二次电池进行充放电，结果得到了与正极活性物质密度相应的高容量。

[0107] 产业上的可利用性

[0108] 具备本公开的正极的非水电解质二次电池为高容量，因此可以用于如便携电话、智能手机、平板电脑终端那样的电子设备、包括混合动力、插电式混合动力在内的电动汽车、与太阳能电池组合而成的家庭用蓄电池等。

[0109] 附图标记说明

[0110] 10 正极

[0111] 13 正极引线

[0112] 15 正极端子

[0113] 20 负极

[0114] 23 负极引线

[0115] 30 分隔件

[0116] 40 电极组

[0117] 60 下部绝缘环

[0118] 70 电池外壳

[0119] 80 上部绝缘环

[0120] 90 封口板

[0121] 100 非水电解质二次电池

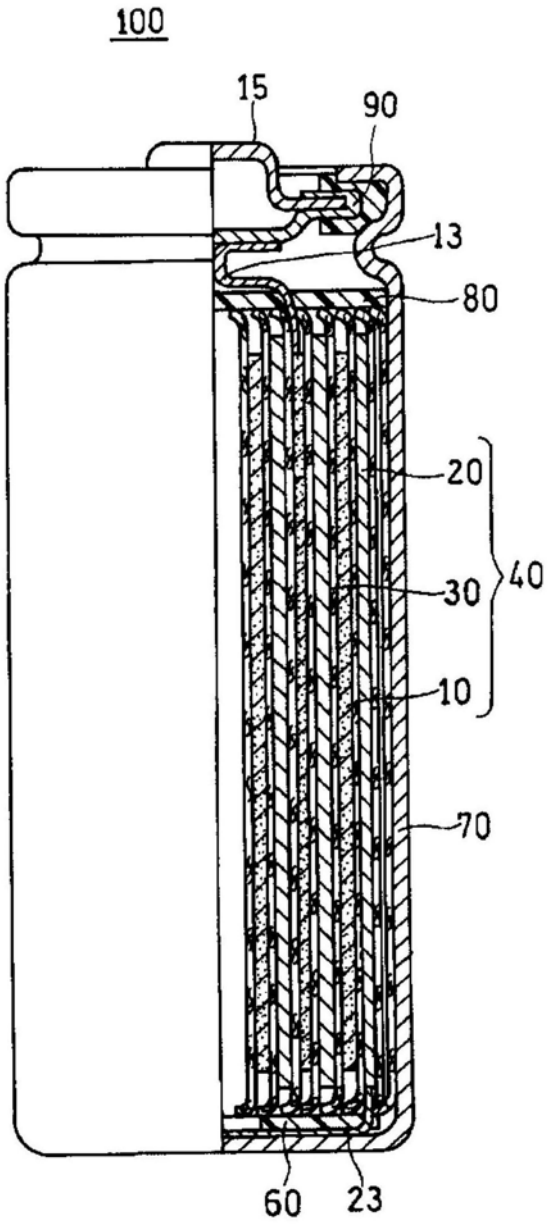


图1