



(10) 申请公布号 CN 116349024 A

(43) 申请公布日 2023.06.27

(21) 申请号 202180072096.0

(22) 申请日 2021.10.29

(30) 优先权数据

2020-182424 2020.10.30 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.04.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/040054 2021.10.29

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/092273 JA 2022.05.05

(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 五岛佑治 黑田雄太 新名史治

佐佐达郎

(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 4/13 (2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

作为本公开的一种方式的非水电解质二次电池,其特征在于,具备正极、负极、非水电解质,所述负极具有包含含Si材料的负极活性物质,所述含Si材料包含:具有硅酸盐相和分散在所述硅酸盐相内的硅颗粒的第1含Si材料,以及具有碳相和分散在所述碳相内的硅颗粒的第2含Si材料,所述正极的初次充放电效率(Efc)和所述负极的初次充放电效率(Efa)之差(Efc-Efa)为 $1\% < Efc - Efa < 8\%$ 。

1. 一种非水电解质二次电池,其具备正极、负极、非水电解质,所述负极具有包含含Si材料的负极活性物质,所述含Si材料包含:具有硅酸盐相和分散在所述硅酸盐相内的硅颗粒的第1含Si材料,以及具有碳相和分散在所述碳相内的硅颗粒的第2含Si材料,所述正极的初次充放电效率(Efc)和所述负极的初次充放电效率(Efa)之差(Efc-Efa)为 $1\% < Efc - Efa < 8\%$ 。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,第2含Si材料相对于所述第1含Si材料的质量比(第2含Si材料的质量/所述第1含Si材料的质量)为0.2以上且20以下。
3. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,相对于所述负极活性物质的总质量,所述含Si材料的含量为5质量%以上且20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,其中,所述第2含Si材料的所述碳相不含结晶碳。
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,其中,所述第1含Si材料的所述硅酸盐相包含碱金属元素、碱土金属元素中的至少一种元素。
6. 根据权利要求1~5中任一项所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1含Si材料的所述硅酸盐相包含由通式 $Li_{2z}SiO_{(2+z)}$ 所表示的硅酸锂, $0 < z < 2$ 。

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。

背景技术

[0002] 作为赋予高容量的材料,目前,含Si材料备受关注。含Si材料为能够电化学地吸藏和释放锂离子的材料,相比石墨材料而言能够进行非常大容量的充放电。

[0003] 例如,在专利文献1中公开了一种非水电解质二次电池,其具备:包含含Si材料的负极;以及包含六氟磷酸锂,且酸量为50ppm以上且200ppm以下的非水电解液,在电池的放电终止电压中,负极的电位以Li电极基准计为0.6V以上且1.5V以下。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2007-27084号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 但是,含Si材料能够谋求非水电解质二次电池的高容量化,相反地,充放电循环特性下降也成为问题。根据专利文献1的技术,虽然能够抑制使用含Si材料的非水电解质二次电池的充放电循环特性的下降,但有望进一步改善。

[0009] 为此,本公开的目的在于在具有包含含Si材料的负极活性物质的非水电解质二次电池中,抑制充放电循环特性下降。

[0010] 用于解决问题的方案

[0011] 作为本公开的一种方式的非水电解质二次电池,其特征在于,具备正极、负极、非水电解质,所述负极具有包含含Si材料的负极活性物质,所述含Si材料包含:具有硅酸盐相和分散在所述硅酸盐相内的硅颗粒的第1含Si材料,以及具有碳相和分散在所述碳相内的硅颗粒的第2含Si材料,所述正极的初次充放电效率(Efc)和所述负极的初次充放电效率(Efa)之差(Efc-Efa)为 $1\% < Efc - Efa < 8\%$ 。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本公开的一种方式,在具有包含含Si材料的负极活性物质的非水电解质二次电池中,能够抑制充放电循环特性下降。

附图说明

[0014] 图1为作为实施方式的一个示例的非水电解质二次电池的剖视图。

具体实施方式

[0015] 作为本公开的一种方式的非水电解质二次电池,其特征在于包括正极、负极、非水电解质,所述负极具有包含含Si材料的负极活性物质,所述含Si材料包含:具有硅酸盐相和

分散在所述硅酸盐相内的硅颗粒的第1含Si材料,以及具有碳相和分散在所述碳相内的硅颗粒的第2含Si材料,所述正极的初次充放电效率(Efc)和所述负极的初次充放电效率(Efa)之差(Efc-Efa)为 $1\% < Efc - Efa < 8\%$ 。并且,根据作为本公开的一种方式的非水电解质二次电池,能够抑制充放电循环特性下降。虽然能够起到上述效果的机制尚不明确,但推测如下。在Efc-Efa满足 $1\% < Efc - Efa < 8\%$ 的范围,并且在负极包含具有硅酸盐相和分散在所述硅酸盐相内的硅颗粒的第1含Si材料、以及具有碳相和分散在所述碳相内的硅颗粒的第2含Si材料的非水电解质二次电池中,由于在负极的放电末期的电位上升较大的区域,第2含Si材料被用于选择性放电,而易于劣化的第1含Si材料的使用受到限制,因此抑制了第1含Si材料的劣化加剧,抑制了充放电循环特性的下降。在此,正极的初次充放电效率(Efc)、负极的初次充放电效率(Efa)是指在规定的条件下在工作电极使用正极或负极、在对电极使用金属锂的单极电池单元进行充放电时的、初次放电容量相对于初次充电容量的比率。关于单极电池单元的制作方法、充放电的条件在实施例栏中进行记载。

[0016] 以下,参照附图,对实施方式的一个示例进行详细说明。需要说明的是,本公开的非水电解质二次电池不受以下说明的实施方式限定。另外,对实施方式的说明中所参照的附图为示意性记载。

[0017] 图1为作为实施方式的一个示例的非水电解质二次电池的剖视图。图1所示的非水电解质二次电池10具备:隔着分隔件13卷绕正极11和负极12而成的卷绕型电极体14;非水电解质;在电极体14上下分别配置的绝缘板18、19;以及收纳上述构件的电池壳体15。电池壳体15由有底圆筒形状的壳体主体16以及封堵壳体主体16的开口部的封口体17构成。需要说明的是,代替卷绕型电极体14,也可适用正极和负极隔着分隔件交替层叠的层叠型电极体等其它形式的电极体。另外,作为电池壳体15,能够示例性举出圆筒形、方形、硬币形、纽扣形等金属制外装罐、层压树脂片和金属片形成的软包式外装体等。

[0018] 壳体主体16例如为有底圆筒形状的金属制外装罐。在壳体主体16和封口体17之间设有垫片28,以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鼓凸的、用于支承封口体17的鼓凸部22。鼓凸部22优选为沿壳体主体16的周向环状形成,在其上表面支承封口体17。

[0019] 封口体17具有从电极体14侧依次层叠带孔金属板23、下阀体24、绝缘构件25、上阀体26和盖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着绝缘构件25。当非水电解质二次电池10的内压由于内部短路等导致的发热而上升时,例如下阀体24变形并破裂,从而将上阀体26上推至盖27侧,下阀体24和上阀体26之间的电流路径被阻断。内压进一步上升时,上阀体26断裂,气体从盖27的开口部排出。

[0020] 在如图1所示的非水电解质二次电池10中,安装于正极11的正极引线20通过绝缘板18的贯通孔向封口体17侧延伸,安装于负极12的负极引线21通过绝缘板19的外侧向壳体主体16的底部侧延伸。正极引线20通过焊接等连接于作为封口体17的底板的带孔金属板23的下表面,作为与带孔金属板23电连接的封口体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。

[0021] 以下,对非水电解质二次电池10的各构成要素进行详细说明。

[0022] [负极]

[0023] 负极12具有例如由金属箔等形成的负极集电体,以及形成于该集电体上的负极复合材料层。负极集电体例如可使用铜等在负极的电位范围稳定的金属箔、表层配置有该金属的薄膜等。负极复合材料层包括包含含Si材料的负极活性物质。负极复合材料层优选包含粘结材、导电材等。

[0024] 负极12例如能够通过制备包含负极活性物质、粘结材、导电材等的负极复合材料浆料,将该负极复合材料浆料涂布在负极集电体上并进行干燥形成负极复合材料层后,进行由压延辊等压缩负极复合材料层的压缩工序来制作。

[0025] 负极复合材料层中所含的含Si材料包含:包含硅酸盐相和分散在硅酸盐相内的硅颗粒的第1含Si材料,以及具有碳相和分散在碳相内的硅颗粒的第2含Si材料。

[0026] 例如,从抑制电池的充放电循环特性下降的角度,或者谋求电池的高容量化的角度等出发,优选的第1含Si材料具有在非晶质的硅酸盐相中大致均匀地分散有微细的硅颗粒的海岛结构,可列举出由通式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) 所表示的含Si材料等。例如,从谋求电池的高容量化等的角度出发,硅颗粒的含量相对于第1含Si材料的总质量优选为30质量%以上且80质量%以下,还优选为35质量%以上且75质量%以下,更优选为55质量%以上且70质量%以下。另外,硅颗粒的平均粒径通常在充放电前为500nm以下,优选为200nm以下,更优选为50nm以下。充放电后,优选为400nm以下,更优选为50nm以下。硅颗粒的平均粒径是通过使用扫描型电子显微镜(SEM)或透射型电子显微镜(TEM)对第1含Si材料的颗粒截面进行观察而测定的,具体而言,作为100个硅颗粒的最长径的平均值求出。

[0027] 例如,从提高锂离子传导性等角度来看,第1含Si材料的硅酸盐相优选包含碱金属元素、碱土金属元素中的至少任一种元素,尤其优选包含锂元素。另外,第1含Si材料的硅酸盐相优选包含由通式 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{(2+z)}$ ($0 < z < 2$) 所表示的硅酸锂。

[0028] 从抑制电池的充放电循环特性下降的角度,或者谋求电池的高容量化的角度等出发,优选的第2含Si材料优选在第2含Si材料的碳相中不含结晶碳。例如,从谋求电池的高容量化等角度来看,第2含Si材料中的硅颗粒的含量相对于第2含Si材料的总质量优选为30质量%以上且80质量%以下,还优选为35质量%以上且75质量%以下,更优选为55质量%以上且70质量%以下。另外,硅颗粒的平均粒径通常在充放电前为500nm以下,优选为200nm以下,更优选为100nm以下。在充放电后,优选为400nm以下,更优选为100nm以下。

[0029] 可以在第1含Si材料、第2含Si材料的颗粒表面形成由导电性高的材料构成的导电层。优选的导电层的一个示例为由碳材料构成的碳覆膜。上述碳覆膜例如由碳黑、乙炔黑、科琴黑、石墨和这些中的两种以上的混合物等构成。作为对含Si材料的颗粒表面进行碳覆盖的方法,能够示例性举出使用乙炔、甲烷等的CVD法,以及将煤沥青、石油沥青、酚醛树脂等与含Si材料的颗粒混合并进行热处理的方法等。另外,也可以用粘结材将碳黑等碳粉末固附在颗粒表面来形成碳覆膜。

[0030] 例如,从抑制充放电循环特性下降的等角度来看,第2含Si材料相对于第1含Si材料的质量比(第2含Si材料的质量/第1含Si材料的质量)优选为0.2以上且20以下,更优选为2以上且10以下。

[0031] 例如,从抑制充放电循环特性下降的同时,谋求电池的高容量化等角度来看,含Si材料的总含量相对于负极活性物质的总质量优选为5质量%以上且20质量%以下,更优选为10质量%以上且15质量%以下。

[0032] 除前述的含Si材料之外,负极活性物质还可以包含例如能够吸藏和释放锂离子的公知材料。作为除前述的含Si材料以外可含的材料,例如,从抑制充放电循环特性下降等角度来看,优选为碳材料,尤其优选为石墨颗粒。石墨颗粒可为天然石墨、人造石墨等,并没有特别的限制。石墨颗粒基于广角X射线衍射法的(002)面的面间隔(d_{002})例如优选为0.3354nm以上,更优选为0.3357nm以上,另外,优选为小于0.340nm,更优选为0.338nm以下。另外,石墨颗粒利用X射线衍射法求出的微晶尺寸(Lc(002))例如优选为5nm以上,更优选为10nm以上,另外,优选为300nm以下,更优选为200nm以下。面间隔(d_{002})和微晶尺寸(Lc(002))满足上述范围的情况下,与不满足上述范围的情况相比,存在二次电池的电池容量变大的倾向。

[0033] 例如,从二次电池的高容量化、改善充放电循环特性等角度来看,石墨颗粒的含量相对于负极活性物质的总质量优选为80质量%以上且90质量%以下。

[0034] 作为粘结材例如可列举出氟类树脂、PAN、聚酰亚胺类树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃类树脂、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(可以为PAA-Na、PAA-K等、以及部分中和型的盐)、聚乙烯醇(PVA)等。这些可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0035] 导电材例如可列举出碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨等碳系颗粒等。这些可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0036] [正极]

[0037] 正极11由例如金属箔等正极集电体,以及形成于正极集电体上的正极复合材料层构成。正极集电体例如可使用铝等在正极的电位范围稳定的金属箔、表层配置有该金属的薄膜等。正极复合材料层例如包含正极活性物质、粘结材、导电材等。

[0038] 正极11例如能够通过将包含正极活性物质、粘结材、导电材等的正极复合材料浆料涂布在正极集电体上并进行干燥形成正极复合材料层后,进行由压延辊等压缩该正极复合材料层的压缩工序来制作。

[0039] 作为正极活性物质,例如可使用锂过渡金属复合氧化物等。作为锂过渡金属复合氧化物所含有的金属元素,可列举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中的至少一种。作为优选的锂过渡金属复合氧化物的一个示例,可列举出由通式 LiMO_2 (M为Ni和X,X为除Ni以外的金属元素,Ni的比例相对于除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例如可列举出Co、Mn、Al、B、Mg、Ti、V、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Sr、Zr、Nb、In、Sn、Ta、W等。

[0040] 导电材例如可列举出碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴黑、碳纳米管(CNT)、石墨等碳系颗粒等。这些可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0041] 粘结材例如可列举出聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVdF)等氟类树脂、聚丙烯腈(PAN)、聚酰亚胺类树脂、丙烯酸类树脂、聚烯烃类树脂等。这些可以单独使用,也可以组合两种以上使用。

[0042] [关于正极的初次充放电效率(Efc)及负极的初次充放电效率(Efa)]

[0043] 在本实施方式中,正极11的初次充放电效率(Efc)与负极12的初次充放电效率(Efa)之差(Efc-Efa)为 $1\% < Efc - Efa < 8\%$,优选为 $2\% \leq Efc - Efa \leq 6\%$ 。通过Efc-Efa满足

1% < Efc-Efa < 8% 的范围, 负极12包含第1含Si材料和第2含Si材料, 由于在负极12的放电末期的电位上升较大的区域, 第2含Si材料用于选择性放电, 而易于劣化的第1含Si材料的使用受到限制, 因此抑制了第1含Si材料的劣化加剧, 抑制了充放电循环特性的下降。需要说明的是, 当Efc-Efa为1以下时, 无法得到抑制充放电循环特性下降的效果。考虑这是因为在正极11的放电末期的电位下降较大的区域中引起了正极中的Ni、Co、Al、Mn等溶出, 它们在负极极板上析出, 由此促进了负极劣化。另外, 在Efc-Efa为8以上时, 也无法得到抑制充放电循环特性下降的效果。考虑这是因为在负极12的放电末期的电位上升较大的区域中, 第1含Si材料和第2含Si材料这两者用于放电, 第1含Si材料的劣化加剧。

[0044] 在本实施方式中, 为使Efc-Efa满足1% < Efc-Efa < 8% 的范围, 例如, 调节负极12的初次充放电效率优于调节正极11的初次充放电效率。负极12的初次充放电效率的调节例如通过调节第1含Si材料和第2含Si材料的含有比率、组成等来进行。例如, 从抑制充放电循环特性下降的角度来看, 正极11的初次充放电效率及负极12的初次充放电效率分别优选为85%以上。

[0045] [分隔件]

[0046] 分隔件13例如可使用具有离子透过性和绝缘性的多孔性片等。作为多孔性片的具体例, 可列举出微多孔薄膜、织布、无纺布等。作为分隔件的材质, 优选聚乙烯、聚丙烯等烯烃类树脂、纤维素等。分隔件13可以是具有纤维素纤维层和烯烃类树脂等热塑性树脂纤维层的层叠体。另外, 也可以是包含聚乙烯层和聚丙烯层的多层分隔件, 还可以使用在分隔件的表面涂布有芳纶类树脂、陶瓷等材料。

[0047] [非水电解质]

[0048] 非水电解质包含非水溶剂、以及溶剂于非水溶剂的电解质盐。非水电解质不限于液体电解质(电解液), 可以是使用凝胶状聚合物等的固体电解质。非水溶剂能够使用例如酯类、醚类、乙腈等腈类、二甲基甲酰胺等酰胺类以及这些中的两种以上的混合溶剂等。非水溶剂可以含有这些溶剂中的氢的至少一部分被氟等卤素原子取代的卤素取代体。

[0049] 作为上述酯类的例子, 可列举出碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯等环状碳酸酯; 碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸异丙基甲酯等链状碳酸酯; γ -丁内酯、 γ -戊内酯等环状羧酸酯; 乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯、 γ -丁内酯等链状羧酸酯等。

[0050] 作为上述醚类的例子, 可列举出1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、环氧丙烷、1,2-环氧丁烷、1,3-二恶烷、1,4-二恶烷、1,3,5-三恶烷、呋喃、2-甲基呋喃、1,8-桉树醇、冠醚等环状醚; 1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、二丙醚、二异丙醚、二丁醚、二己醚、乙基乙烯醚、丁基乙烯醚、甲基苯基醚、乙基苯基醚、丁基苯基醚、戊基苯基醚、甲氧基甲苯、苄基乙基醚、二苯基醚, 二苄醚、邻二甲氧基苯、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、二甘醇二丁醚、1,1-二甲氧基甲烷、1,1-二乙氧基乙烷、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚等链状醚类等。

[0051] 作为上述卤素取代体, 优选使用氟代碳酸乙烯酯(FEC)等氟代环状碳酸酯、氟代链状碳酸酯、氟代丙酸甲酯(FMP)等氟代链状羧酸酯等。

[0052] 电解质盐优选为锂盐。作为锂盐的例子, 可列举出 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 $\text{Li}(\text{P}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_4)$ 、 $\text{LiPF}_{6-x}(\text{CnF}_{2n+1})_x$ ($1 < x < 6$, n 为1

或2)、 $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 、氯硼烷锂、低级脂肪族羧酸锂、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{Li}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{F}_2)$ 等硼酸盐类、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_1\text{F}_{21+1}\text{SO}_2)$ ($\text{C}_m\text{F}_{2m+1}\text{SO}_2$) {1、m为1以上的整数}等亚胺盐类等。锂盐可以单独使用这些中的一种,也可以混合使用多种。其中,从离子传导性、电化学稳定性等角度出发,优选使用 LiPF_6 。锂盐的浓度优选设为每1L溶剂0.8~1.8mol。

[0053] 实施例

[0054] 以下,根据实施例对本公开进行进一步说明,但是本公开不受这些实施例限定。

[0055] <实施例1>

[0056] [负极的制作]

[0057] 对于石墨颗粒、硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料、碳相内分散有硅颗粒的第2含Si材料,以质量比计为94.2:2.8:3的方式对它们进行混合。将该混合物作为负极活性物质。然后,以负极活性物质:羧甲基纤维素-钠(CMC-Na):苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)的质量比为100:1:1的方式将它们混合,并与任意的水混合制备负极复合材料浆料。将该浆料涂布在由铜箔形成的集电体的两面,在涂膜干燥后,由压延辊压缩涂膜,然后使其干燥,制作在负极集电体的两面形成有负极复合材料层的负极。

[0058] [正极的制作]

[0059] 将组成为 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 的锂过渡金属复合氧化物作为正极活性物质,并且导电材使用乙炔黑,粘结材使用聚偏氟乙烯,将它们以质量比100:1:1的比例混合后,添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极复合材料浆料。将该浆料涂布在铝箔的两面,涂膜干燥后,通过由压延辊压延涂膜,制作在正极集电体的两面形成有正极复合材料层的正极。

[0060] [非水电解质的制作]

[0061] 在碳酸乙烯酯(EC)、甲基乙烯碳酸酯(MEC)、碳酸二甲酯(DMC)以体积比计为20:5:75的方式混合的非水溶剂中以1.4mol/L的浓度溶解 LiPF_6 ,此外,添加3质量%的碳酸亚乙烯酯(VC),0.5质量%的1,6-二异氰酸己烷。将其作为非水电解质。

[0062] [单极电池单元的制作]

[0063] 将上述负极冲裁成规定的尺寸,剥离一侧的负极合剂层。将Ni引线压接到该负电极,将其作为工作电极。另外,将Ni引线压接到充分大于负极的金属锂上,将其作为对电极。工作电极和对电极隔着由聚乙烯制成的分隔件彼此相对,从而制备电极体。用铝层压袋覆盖该电极体,在将上述非水电解质注入铝层压袋内后,一边减压一边通过热熔接密封铝层压袋的开口部,制备上述负极作为工作电极的单极电池单元。此外,以与上述相同的方式,制作上述正极作为工作电极的单极电池单元。

[0064] 对上述负极作为工作电极的单极电池单元在25℃的温度环境下以0.1C的恒定电流恒流充电至电池电压达到0.005V后,以0.05C的恒定电流恒流充电至电池电压达到0.005V,之后,以0.01C的恒定电流恒流充电至电池电压达到0.005V。然后,以0.1C的恒定电流恒流放电至电池电压达到1V后,以0.05C的恒定电流恒流放电至电池电压达到1V,之后,以0.01C的恒定电流恒流放电至电池电压达到1V。并且,测定初次的充电容量和放电容量,将它们代入以下式子中,算出初次的充放电效率。将其作为负极的初次充放电效率(Efa)。

[0065] 初次的充放电效率(%) = (初次的放电容量/初次的充电容量) × 100

[0066] 对上述正极作为工作电极的单极电池单元在25℃的温度环境下,以0.1C的恒定电流恒流充电至电池电压达到4.2V后,恒压充电至4.2V的电流值达到0.01C。然后,以0.1C的

恒定电流恒流放电至电池电压达到2.5V。并且,测定初次的充电容量和放电容量,将其代入上述式子中,算出初次的充放电效率。将其作为正极的初次充放电效率(Efc)。

[0067] 在实施例1中,计算出正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差,其结果为2.7%。

[0068] [非水电解质二次电池的制作]

[0069] (1)将铝制的引线焊接在上述正极,将镍-铜-镍制的引线焊接在上述负极后,在正极和负极之间隔着聚乙烯制成的分隔件进行卷绕,制作卷绕型电极体。

[0070] (2)在电极体的上下分别配置绝缘板,将负极引线焊接在壳体主体,将正极引线焊接在封口体,并将电极体收纳在壳体主体内。

[0071] (3)通过减压方式将上述非水电解质注入壳体主体内后,隔着垫片将壳体主体的开口端部与封口体敛缝。将其作为非水电解质二次电池。

[0072] [充放电试验]

[0073] 上述非水电解质二次电池在25℃的温度环境下,以0.3C的恒定电流恒流充电至电池电压达到4.2V后,以4.2V恒压充电至电流值达到0.02C。然后,以0.5C的恒定电流恒流放电至电池电压达到2.5V。对此重复100次循环,通过下述式子算出100次循环后的容量维持率。

[0074] 容量维持率(%) = (第100次循环的放电容量/第1次循环的放电容量) × 100

[0075] <比较例1>

[0076] 在负极的制作中,将石墨颗粒、以及在硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以质量比计为94:6的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例1中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为2%。另外,使用比较例1中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0077] 表1中汇总了实施例1和比较例1中的容量维持率的结果。关于容量维持率的值,将实施例1的容量维持率设为100%(基准),将比较例1的容量维持率以相对值方式进行表示。需要说明的是,可以看出容量维持率的值大的一者与容量维持率的值小的一者相比,抑制了充放电循环特性的下降。

[0078] [表1]

[0079]

	第1含Si材料+第2含Si材料					仅第1含Si材料或者仅第2含Si材料					
	第1含Si材料 (wt%)	第2含Si材料 (wt%)	含Si材料总和 (wt%)	Efc Efa	100次循环后容量维持率 (%)	第1含Si材料 (wt%)	第2含Si材料 (wt%)	含Si材料总和 (wt%)	Efc Efa	100次循环后容量维持率 (%)	
实施例1	2.8	3	5.8	2%	100.0	比较例1	6	0	6	2%	98.7

[0080] 如表1的结果所示,虽然实施例1和比较例1中Efc-Efa相同都是2%,但是将具有第1含Si材料和第2含Si材料这两者的实施例1的容量维持率设为100%的情况下,仅具有第1含Si材料的比较例1的容量维持率为98.7%。因此,可以说与比较例1相比,实施例1抑制了充放电循环特性的下降。

[0081] <实施例2>

[0082] 在负极的制作中,将石墨颗粒、硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以及碳相内分散有硅颗粒的第2含Si材料以质量比计为92.7:4.3:3的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在实施例2中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为4%。另外,使用实施例2中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0083] <比较例2>

[0084] 在负极的制作中,将石墨颗粒以及硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以质量比计为92.5:7.5的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例2中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为4%。另外,使用比较例2中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0085] 表2中汇总了实施例2和比较例2中的容量维持率的结果。关于容量维持率的值,将实施例2的容量维持率设为100%(基准),将比较例2的容量维持率以相对值方式进行表示。

[0086] [表2]

[0087]	第1含Si材料+第2含Si材料					比较例2	仅第1含Si材料或者仅第2含Si材料				
	第1含Si材料(wt%)	第2含Si材料(wt%)	含Si材料总和(wt%)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率(%)		第1含Si材料(wt%)	第2含Si材料(wt%)	含Si材料总和(wt%)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率(%)
实施例2	4.3	3	7.3	4%	100.0						
						比较例2	7.5	0	7.5	4%	98.5

[0088] 如表2的结果所示,虽然实施例2和比较例2中Efc-Efa相同都是4%,但是将具有第1含Si材料和第2含Si材料这两者的实施例2的容量维持率设为100%的情况下,仅具有第1含Si材料的比较例2的容量维持率为98.5%。因此,可以说与比较例2相比,实施例2抑制了充放电循环特性的下降。

[0089] <实施例3>

[0090] 在负极的制作中,将石墨颗粒、硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以及碳相内分散有硅颗粒的第2含Si材料以质量比计为90.2:6.8:3的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在实施例3中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为6%。另外,使用实施例3中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0091] <比较例3>

[0092] 在负极的制作中,将石墨颗粒以及硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以质量比计为90:10的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例3中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为6%。另外,使用比较例3中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0093] 表3中汇总了实施例3和比较例3中的容量维持率的结果。关于容量维持率的值,将实施例3的容量维持率设为100% (基准),将比较例3的容量维持率以相对值方式进行表示。

[0094] [表3]

	第1含Si材料+第2含Si材料						仅第1含Si材料或者仅第2含Si材料				
	第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)		第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)
实施例3	6.8	3	9.8	6%	100.0	比较例3	10	0	10	6%	98.3

[0096] 如表3的结果所示,虽然实施例3和比较例3中Efc-Efa相同都是6%,但是将具有第1含Si材料和第2含Si材料这两者的实施例3的容量维持率设为100%的情况下,仅具有第1含Si材料的比较例3的容量维持率为98.3%。因此,可以说与比较例3相比,实施例3抑制了充放电循环特性的下降。

[0097] <实施例4>

[0098] 在负极的制作中,将石墨颗粒、硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以及碳相内分散有硅颗粒的第2含Si材料以质量比计为93.2:1.5:5.3的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在实施例4中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为3%。另外,使用实施例4中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0099] <比较例4>

[0100] 在负极的制作中,将石墨颗粒以及碳相内分散有硅颗粒的第2含Si材料以质量比计为94:6的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例4中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为3%。另外,使用比较例4中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0101] 表4中汇总了实施例4和比较例4中的容量维持率的结果。关于容量维持率的值,将实施例4的容量维持率设为100% (基准),将比较例4的容量维持率以相对值方式进行表示。

[0102] [表4]

	第1含Si材料+第2含Si材料						仅第1含Si材料或者仅第2含Si材料				
	第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)		第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)
实施例4	1.5	5.3	6.8	3%	100.0	比较例4	0	6	6	3%	97.9

[0104] 如表4的结果所示,虽然实施例4和比较例4中Efc-Efa相同都是6%,但是将具有第1含Si材料和第2含Si材料这两者的实施例4的容量维持率设为100%的情况下,仅具有第2含Si材料的比较例4的容量维持率为98.0%。因此,可以说与比较例4相比,实施例4抑制了充放电循环特性的下降。

[0105] <实施例5>

[0106] 在负极的制作中,将石墨颗粒、硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以及碳相

内分散有硅颗粒的第2含Si材料以质量比计为90.7:4:5.3的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在实施例5中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为6%。另外,使用实施例4中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0107] <比较例5>

[0108] 在负极的制作中,将石墨颗粒以及硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以质量比计为90:10的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例5中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为6%。另外,使用比较例5中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0109] 表5中汇总了实施例5和比较例5中的容量维持率的结果。关于容量维持率的值,将实施例5的容量维持率设为100%(基准),将比较例5的容量维持率以相对值方式进行表示。

[0110] [表5]

	第1含Si材料+第2含Si材料						仅第1含Si材料或者仅第2含Si材料				
	第1含Si材料(wt%)	第2含Si材料(wt%)	含Si材料总和(wt%)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率(%)		第1含Si材料(wt%)	第2含Si材料(wt%)	含Si材料总和(wt%)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率(%)
实施例5	4	5.3	9.3	6%	100.0	比较例5	10	0	10	6%	98.1

[0112] 如表5的结果所示,虽然实施例5和比较例5中Efc-Efa相同都是6%,但是将具有第1含Si材料和第2含Si材料这两者的实施例5的容量维持率设为100%的情况下,仅具有第1含Si材料的比较例5的容量维持率为98.1%。因此,可以说与比较例5相比,实施例5抑制了充放电循环特性的下降。

[0113] <比较例6>

[0114] 在负极的制作中,将石墨颗粒、硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以及碳相内分散有硅颗粒的第2含Si材料以质量比计为97.5:0.5:2的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例6中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为0%。另外,使用比较例6中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0115] <比较例7>

[0116] 在负极的制作中,将石墨颗粒以及硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以质量比计为94:6的方式进行混合。并且,除将该混合物作为负极活性物质以外,与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元,算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例7中,正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为0%。另外,使用比较例7中制作的负极,与实施例1同样地制作非水电解质二次电池,算出100次循环后的容量维持率。

[0117] 表6汇总了比较例6和比较例7中的容量维持率的结果。关于容量维持率的值,将比

较例6的容量维持率设为100% (基准), 将比较例7的容量维持率以相对值方式进行表示。

[0118] [表6]

[0119]	第1含Si材料+第2含Si材料					仅第1含Si材料或者仅第2含Si材料					
	第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)	第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)	
比较例6	0.5	2	2.5	0%	100.0	比较例7	6	0	6	0%	99.8

[0120] 如表6的结果所示, Efc-Efa为0%的情况下, 具有第1含Si材料和第2含Si材料这两者的比较例6的容量维持率与仅具有第1含Si材料的比较例7的容量维持率基本不变, 没有得到抑制充放电循环特性下降的效果。

[0121] <比较例8>

[0122] 在负极的制作中, 将石墨颗粒、硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以及碳相内分散有硅颗粒的第2含Si材料以质量比计为91:7:2的方式进行混合。并且, 除将该混合物作为负极活性物质以外, 与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元, 算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例8中, 正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为8%。另外, 使用比较例8中制作的负极, 与实施例1同样地制作非水电解质二次电池, 算出100次循环后的容量维持率。

[0123] <比较例9>

[0124] 在负极的制作中, 将石墨颗粒以及硅酸盐相内分散有硅颗粒的第1含Si材料以质量比计为92:8的方式进行混合。并且, 除将该混合物作为负极活性物质以外, 与实施例1同样地制作以负极作为工作电极的单极电池单元, 算出负极的初次充放电效率(Efa)。在比较例9中, 正极的初次充放电效率(Efc)和负极的初次充放电效率(Efa)之差为8%。另外, 使用比较例9中制作的负极, 与实施例1同样地制作非水电解质二次电池, 算出100次循环后的容量维持率。

[0125] 表7中汇总了比较例8和比较例9中的容量维持率的结果。关于容量维持率的值, 将比较例8的容量维持率设为100% (基准), 将比较例9的容量维持率以相对值方式进行表示。

[0126] [表7]

[0127]	第1含Si材料+第2含Si材料					仅第1含Si材料或者仅第2含Si材料					
	第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)	第1含Si材料 (wt %)	第2含Si材料 (wt %)	含Si材料总和 (wt %)	Efc-Efa	100次循环后容量维持率 (%)	
比较例8	7	2	9	8%	100.0	比较例9	8	0	8	8%	99.9

[0128] 如表7的结果所示, Efc-Efa为8%的情况下, 具有第1含Si材料和第2含Si材料这两者的比较例8的容量维持率与仅具有第1含Si材料的比较例9的容量维持率基本不变, 没有得到抑制充放电循环特性下降的效果。

[0129] 符号的说明

[0130] 10非水电解质二次电池; 11正极; 12负极; 13分隔件; 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鼓凸部; 23带孔金属板; 24下阀体; 25绝缘构件; 26上阀体; 27盖; 28垫片。

