



(10) 授权公告号 CN 112136232 B

(45) 授权公告日 2024. 03. 26

(21) 申请号 201980033053.4

(22) 申请日 2019.08.02

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112136232 A

(43) 申请公布日 2020.12.25

(30) 优先权数据
2018-148266 2018.08.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.11.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2019/030388 2019.08.02

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/031869 JA 2020.02.13

(73) 专利权人 松下控股株式会社
地址 日本大阪府
专利权人 松下新能源株式会社

(72) 发明人 南部谷俊介 堀内优努 山上慎平

(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 4/134 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 10/0566 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 106575751 A, 2017.04.19
CN 106797020 A, 2017.05.31
US 2015147656 A1, 2015.05.28
US 2017125806 A1, 2017.05.04

审查员 何彬语

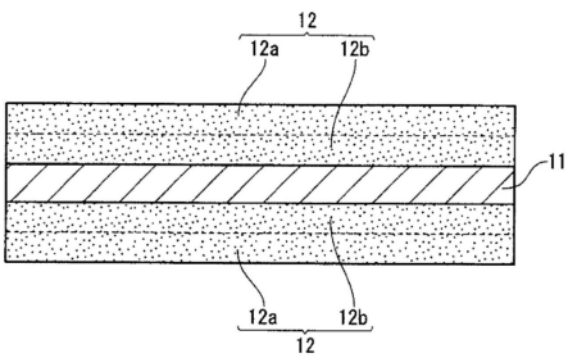
权利要求书2页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

非水电解质二次电池具备:正极、负极和电解液。负极具有:包含第1负极活性物质的负极合剂层和附着负极合剂层的负极集电体。第1负极活性物质含有:包含锂、硅和氧的第1锂硅酸盐相和分散于第1锂硅酸盐相内的第1硅颗粒。第1锂硅酸盐相中的氧相对于硅的原子比 $A_1:O/Si$ 满足 $2 < A_1 \leq 3$ 的关系。与负极的负极集电体侧相比,负极的表面侧的负极合剂层中的第1负极活性物质的存在比率变大。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极和电解液,
所述负极具有:包含第1负极活性物质的负极合剂层和附着所述负极合剂层的负极集电体,

所述第1负极活性物质含有:包含锂、硅和氧的第1锂硅酸盐相和分散于所述第1锂硅酸盐相内的第1硅颗粒,

所述第1锂硅酸盐相中的所述氧相对于所述硅的原子比 $A_1:O/Si$ 满足 $2 < A_1 \leq 3$ 的关系,

将所述负极合剂层的距离所述负极的表面侧1/2的区域设为第1区域、所述负极合剂层的距离所述负极集电体侧1/2的区域设为第2区域的情况下,

所述第1区域中的所述第1负极活性物质的含量 M_{1A} 与所述第2区域中的所述第1负极活性物质的含量 M_{1B} 满足 $0 \leq M_{1B}/M_{1A} < 1$ 的关系;

所述负极合剂层的至少所述第2区域包含第2负极活性物质,

所述第2负极活性物质含有:包含锂、硅和氧的第2锂硅酸盐相和分散于所述第2锂硅酸盐相内的第2硅颗粒,

所述第2锂硅酸盐相中的所述氧相对于所述硅的原子比 $A_2:O/Si$ 满足 $3 < A_2 \leq 4$ 的关系。

2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,

所述第1区域和所述第2区域分别包含所述第1负极活性物质和所述第2负极活性物质,

所述第1区域中的所述第1负极活性物质相对于所述第1负极活性物质和所述第2负极活性物质的总计的质量比 M_A 大于所述第2区域中的所述第1负极活性物质相对于所述第1负极活性物质和所述第2负极活性物质的总计的质量比 M_B 。

3. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池,其中,

所述第1锂硅酸盐相的组成用式: $Li_2Si_xO_{2x+1}$ 表示,所述 x 满足 $1 \leq x \leq 2$ 的关系,

所述第2锂硅酸盐相的组成用式: $Li_2Si_yO_{2y+1}$ 表示,所述 y 满足 $1/2 \leq y < 1$ 的关系。

4. 根据权利要求3所述的非水电解质二次电池,其中,

所述质量比 M_A 为0.65以上且0.71以下,

所述质量比 M_B 为0.50以上且0.61以下。

5. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,在初次充电前,所述负极合剂层的至少所述第2区域包含第2负极活性物质的前体,

所述第2负极活性物质的前体的组成用式: SiO_z 表示,

所述 z 满足 $0.5 \leq z \leq 1.5$ 的关系。

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负极活性物质中的所述第1硅颗粒的含量为50质量%以上且80质量%以下。

7. 一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极和电解液,

所述负极具有:包含第1负极活性物质的负极合剂层和附着所述负极合剂层的负极集电体,

所述第1负极活性物质含有:包含锂、硅和氧的第1锂硅酸盐相和分散于所述第1锂硅酸盐相内的第1硅颗粒,

所述第1锂硅酸盐相中的所述氧相对于所述硅的原子比 $A_1:O/Si$ 满足 $2 < A_1 \leq 3$ 的关系,

将所述负极合剂层的距离所述负极的表面侧1/2的区域设为第1区域、所述负极合剂层的距离所述负极集电体侧1/2的区域设为第2区域的情况下,

所述第1区域中的所述第1负极活性物质的含量 M_{1A} 与所述第2区域中的所述第1负极活性物质的含量 M_{1B} 满足 $0 \leq M_{1B}/M_{1A} < 1$ 的关系;

在初次充电前,所述负极合剂层的至少所述第2区域包含第2负极活性物质的前体,所述第2负极活性物质的前体的组成用式: SiO_z 表示,所述 z 满足 $0.5 \leq z \leq 1.5$ 的关系。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及使用包含分散有硅颗粒的锂硅酸盐相的负极活性物质的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池、特别是锂离子二次电池具有高电压且高能量密度,因此,作为小型民生用途、电力贮藏装置和电动汽车的电源备受期待。在要求电池的高能量密度化的过程中,作为理论容量密度高的负极活性物质,期待利用包含与锂合金化的硅(silicon)的材料。

[0003] 专利文献1中提出了一种非水电解质二次电池,其使用有负极活性物质,所述负极活性物质具备: $\text{Li}_{2v}\text{SiO}_{2+v}$ ($0 < v < 2$) 所示的锂硅酸盐相和分散于锂硅酸盐相中的硅颗粒。负极具有:负极集电体;和,形成于负极集电体上的、包含上述负极活性物质的负极合剂层。上述负极活性物质在包含硅的材料中伴随充放电的体积变化小,不可逆容量也小。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2016/035290号

发明内容

[0007] 充电时锂离子被吸藏于负极活性物质时,负极活性物质膨胀,由于伴随于此发生的应力而负极内所含的电解液被推至负极外。放电时,由于锂离子自负极活性物质的释放而负极活性物质收缩,上述应力得到缓和,但电解液与负极表面的亲和性低,电解液不易渗透至负极内。因此,随着重复充放电,负极内的电解液容易不均匀化。即,电解液在负极合剂层的负极集电体侧容易不足。由于这样的负极内的电解液的不均匀化而非水电解质二次电池的循环特性降低。

[0008] 鉴于以上,本发明的一个方面涉及一种非水电解质二次电池,其具备:正极、负极和电解液,前述负极具有:包含第1负极活性物质的负极合剂层和附着前述负极合剂层的负极集电体,前述第1负极活性物质含有:包含锂、硅和氧的第1锂硅酸盐相和分散于前述第1锂硅酸盐相内的第1硅颗粒,前述第1锂硅酸盐相中的前述氧相对于前述硅的原子比 A_1 :O/Si满足 $2 < A_1 \leq 3$ 的关系,与前述负极的前述负极集电体侧相比,前述负极的表面侧的前述负极合剂层中的前述第1负极活性物质的存在比率变大。

[0009] 根据本发明,非水电解质二次电池的循环特性改善。

附图说明

[0010] 图1为切去了本发明的一实施方式的非水电解质二次电池的一部分的立体示意图。

[0011] 图2为图1的非水电解质二次电池中使用的负极的截面示意图。

具体实施方式

[0012] 本发明的实施方式的非水电解质二次电池具备：正极、负极和电解液。负极具有：包含第1负极活性物质的负极合剂层和附着负极合剂层的负极集电体。第1负极活性物质包含第1负极材料（以下，称为“第1负极材料LSX”、或也简称为“第1LSX”），所述第1负极材料含有包含锂（Li）硅（Si）和氧（O）的第1锂硅酸盐相（氧化物相）和分散于第1锂硅酸盐相内的第1硅颗粒。第1锂硅酸盐相中的O相对于Si的原子比 $A_1:O/Si$ 满足 $2 < A_1 \leq 3$ 的关系。与负极的负极集电体侧相比，负极的表面侧的负极合剂层中的第1负极活性物质的存在比率变大。

[0013] 与负极的负极集电体侧相比，使负极的表面侧的负极合剂层中的第1负极活性物质的存在比率增大的情况下，随着充放电的重复，促进负极（负极合剂层）表面的凹凸化。由此，电解液与负极表面的亲和性改善，电解液容易渗透至负极内。其结果，随着重复进行充放电的负极内的电解液的不均匀化得到抑制，循环特性改善。

[0014] 推测出随着负极合剂层的内部与表面部之间的充电时的第1负极活性物质的膨胀而发生的应力的均衡性有助于随着重复进行充放电的负极表面的凹凸化。另外，在负极合剂层的表面，硬的第1负极活性物质大量存在，因此，推测第1负极活性物质的周围容易受到上述应力的影响也是上述凹凸化的因素之一。

[0015] $2 < A_1 \leq 3$ 的情况下，在稳定性、锂离子传导性的方面是有利的。另外，特别是从循环的初始至中期容易维持容量。另外，满足 $2 < A_1 \leq 3$ 的第1锂硅酸盐相的硬度高，因此，在其周围容易产生膨胀与收缩的影响，有利于负极表面的凹凸化。

[0016] 第1锂硅酸盐相中的Li相对于Si的原子比：Li/Si例如超过0且为2以下，例如优选1以上且2以下。除Li、Si和O以外，第1锂硅酸盐相还可以包含微量的铁（Fe）、铬（Cr）、镍（Ni）、锰（Mn）、铜（Cu）、钼（Mo）、锌（Zn）、铝（Al）等其它元素。

[0017] 将负极合剂层的距离负极的表面侧1/2的区域设为第1区域、负极合剂层的距离负极集电体侧1/2的区域设为第2区域。即，将负极合剂层的负极的表面侧的负极合剂层的厚度的1/2宽的区域设为第1区域。将负极合剂层的第1区域以外的区域（负极合剂层中负极集电体侧的负极合剂层的厚度的1/2宽的区域）设为第2区域。上述情况下，第1区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1A} （质量%）与第2区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1B} （质量%）优选满足 $0 \leq M_{1B}/M_{1A} < 1$ 的关系。通过与第2区域相比在第1区域中增大第1负极活性物质的存在比率，从而可促进负极表面的凹凸化。

[0018] M_{1B}/M_{1A} 更优选0以上且0.85以下、进一步优选0.3以上且0.6以下。

[0019] 需要说明的是， M_{1B} 为0的情况下，在第2区域中可以包含除第1负极活性物质以外的活性物质。作为除第1负极活性物质以外的活性物质，例如可以使用后述的第2负极活性物质和第3负极活性物质中的至少一者。

[0020] 负极合剂层的至少第2区域可以包含第2负极活性物质。第2负极活性物质包含第2负极材料（以下，称为“第2负极材料LSX”，或也简称为“第2LSX”），所述第2负极材料含有包含锂（Li）、硅（Si）和氧（O）的第2锂硅酸盐相（氧化物相）和分散于第2锂硅酸盐相内的第2硅颗粒。

[0021] 第2负极活性物质的第2锂硅酸盐相中的O相对于Si的原子比 $A_2:O/Si$ 满足 $3 < A_2 \leq 4$ 的关系。在 $3 < A_2 \leq 4$ 的情况下，在循环的中期以及其之后，容易维持容量。第2锂硅酸盐相中的Li相对于Si的原子比：Li/Si例如超过2且低于4。第2锂硅酸盐相除Li、Si和O以外还可以

包含微量的其它元素。作为其它元素,可以举出第1锂硅酸盐相中示例者。

[0022] 进一步使用第2负极活性物质的情况下,从循环的初始至中期以及其之后可以维持高的容量。容易兼顾高容量化与循环特性的改善。

[0023] 锂硅酸盐相的O/Si比越小,LSX的硬度越大。为 $A_1 < A_2$,因此,第1负极活性物质的硬度大于第2负极活性物质的硬度。通过进一步使用硬度低于第1负极活性物质的第2负极活性物质,从而能够实现容量进一步的改善,且容易调整第1区域与第2区域之间的应力的均衡性,因此,容易促进负极表面的凹凸化。另外,通过使用硬度低于第1负极活性物质的第2负极活性物质,从而可以减小硬的第1负极活性物质的膨胀和收缩对周围产生的影响,源自第1负极活性物质的应力的蓄积得到缓和。由此,可维持负极合剂层内的活性物质颗粒之间良好的导电网络。也可维持负极合剂层与负极集电体之间的良好的接触状态。

[0024] A_1/A_2 优选0.75以下、更优选0.62以上且0.75以下。

[0025] 第1区域可以包含第1负极活性物质,第2区域可以包含第2负极活性物质。

[0026] 第1区域和第2区域可以分别包含第1负极活性物质和第2负极活性物质。此时,第1区域中的第1负极活性物质相对于第1负极活性物质和第2负极活性物质的总计的质量比 M_A 与第2区域中的第1负极活性物质相对于第1负极活性物质和第2负极活性物质的总计的质量比 M_B 优选满足 $M_B/M_A < 1$ 的关系。上述情况下,容易促进随着重复进行充放电的负极表面的凹凸化。从循环的初始至中期以及其之后可维持高的容量。

[0027] M_B/M_A 更优选0.95以下、进一步优选0.70以上且0.85以下。

[0028] 第1LSX的第1锂硅酸盐相的组成例如优选式: $\text{Li}_2\text{Si}_x\text{O}_{2x+1}$ 表示,x满足 $1 \leq x \leq 2$ 的关系。 $1 \leq x \leq 2$ 的情况下,在稳定性、锂离子传导性的方面是有利的。另外,特别是从循环的初始起至中期容易维持容量。

[0029] 第2LSX的第2锂硅酸盐相的组成例如优选式: $\text{Li}_2\text{Si}_y\text{O}_{2y+1}$ 表示,y满足 $1/2 \leq y < 1$ 的关系。 $1/2 \leq y < 1$ 的情况下,在循环的中期以及其之后容易维持容量。

[0030] 从促进负极表面的凹凸化的观点出发,优选 $x=2$ 且 $y=1/2$ 。

[0031] 从循环特性改善和高容量化的观点出发,优选质量比 M_A 为0.65以上且0.71以下、且质量比 M_B 为0.50以上且0.61以下。更优选质量比 M_A 为0.68以上且0.71以下、且质量比 M_B 为0.50以上且0.56以下。

[0032] 上述质量比 M_A 和 M_B 例如可以按照以下的步骤求出。此处,示出与LSX颗粒一起使用以电化学方式吸藏和释放锂离子的碳材料(碳颗粒)作为负极活性物质的情况。

[0033] 将初始的放电状态的电池解体,取出负极。需要说明的是,在放电状态下,分散于锂硅酸盐相内的Si颗粒成为不吸藏锂离子的状态。切去负极合剂层的第1区域,得到粉末状的负极合剂的样品。例如利用X射线光电子能谱法(XPS),求出样品(第1区域)中的LSX颗粒的总含量 M_{Ta} 。

[0034] 另一方面,将负极埋入环氧树脂中并进行研磨,得到负极合剂层(LSX颗粒)的截面。用扫描型电子显微镜(SEM)拍摄第1区域的截面,得到第1图像($200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$)。为了区别LSX颗粒与碳颗粒,对第1图像进行二值化处理。自第1图像中能确认截面的LSX颗粒中从最大粒径大者起依次选出10个LSX颗粒。对于选出的10个LSX颗粒的截面,分别进行利用电子探针微量分析仪(EPMA)的元素分析,求出LSX颗粒的组成和LSX颗粒中的锂硅酸盐相的组成($\text{Li}_2\text{Si}_t\text{O}_{2t+1}$)。t为1以上的情况下,记作第1LSX颗粒。t低于1的情况下,记作第2LSX颗粒。

求出上述中选择的第1LSX颗粒的总面积 A_{1a} 和 t 的平均值(x)。求出上述中选择的第2LSX颗粒的总面积 A_{2a} 和 t 的平均值(y)。

[0035] 基于上述中得到的结果,求出第1区域中的第1LSX颗粒的含量 M_{1A} 和第2LSX颗粒的含量 M_{2A} 。将 $M_{1A}/(M_{1A}+M_{2A})$ 作为质量比 M_A 。

[0036] 通过与第1区域中的第1LSX颗粒的含量 M_{1A} 和第2LSX颗粒的含量 M_{2A} 的情况同样的方法,求出第2区域中的第1LSX颗粒的含量 M_{1B} 和第2LSX颗粒的含量 M_{2B} 。将 $M_{1B}/(M_{1B}+M_{2B})$ 作为质量比 M_B 。

[0037] 需要说明的是,LSX颗粒的表面有时由导电层覆盖,但导电层非常薄且为微量,因此,忽视其质量。

[0038] 在初次充电前(负极制作时),负极合剂层的至少第2区域可以包含第2负极活性物质的前体。第2负极活性物质的前体的组成可以用式: SiO_z 表示, z 满足 $0.5 \leq z \leq 1.5$ 的关系。上述情况下,第1负极活性物质的第1锂硅酸盐相优选为 $Li_2Si_2O_5$ 。第1锂硅酸盐相为 $Li_2Si_2O_5$ 的第1负极活性物质(维氏硬度177)与 SiO_z (维氏硬度41)之间的硬度之差大,通过组合使用它们,从而在充放电循环的初始阶段,容易促进负极表面的凹凸化。

[0039] 与第1LSX一起组合使用 SiO_z 的情况下,有利于中期以及其之后的循环的容量维持。需要说明的是, SiO_z 包含: SiO_2 相和分散于 SiO_2 相内的Si颗粒。通过初次充电而 SiO_2 相吸藏锂离子,生成以 Li_4SiO_4 相为主成分的第2LSX。分散于 Li_4SiO_4 相内的Si颗粒也吸藏锂离子。由每1g质量的 SiO_z 生成的初次充电后的第2LSX的质量大致成为1.6g。在初次充电前(制作负极时),使用1g的 SiO_z 时,相当于使用第2LSX(在分散于 Li_4SiO_4 相内的Si颗粒内未吸藏锂离子的状态)约1.16g。另一方面,在放电时,锂离子几乎未自 Li_4SiO_4 相释放,维持 Li_4SiO_4 相。由此,在循环的中期以及其之后不易产生负极的劣化。

[0040] 在初次充电前(制作负极时),第1区域和第2区域可以分别包含第1负极活性物质和 SiO_z 。此时,第1区域中的第1负极活性物质相对于第1负极活性物质和 SiO_z 的总计的质量比 M_a 与第2区域中的第1负极活性物质相对于第1负极活性物质和 SiO_z 的总计的质量比 M_b 优选满足 $M_b/M_a < 1$ 的关系。更优选质量比 M_a 为0.67以上且低于0.75,质量比 M_b 超过0.5且低于0.67。进一步优选质量比 M_a 为0.68以上且0.74以下、质量比 M_b 为0.54以上且0.65以下。上述情况下,容易将上述质量比 M_a 和质量比 M_b 调整至上述优选的范围内。

[0041] [负极材料LSX]

[0042] 以下,对第1LSX和第2LSX(以下,负极材料LSX,或也简称为“LSX”。)中共通的特征进行说明。

[0043] 负极材料LSX含有包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)的锂硅酸盐相(氧化物相)和分散于锂硅酸盐相内的硅颗粒。负极材料LSX中的硅颗粒的含量越高,负极容量越变大。锂硅酸盐相可以具有用 $Li_2Si_uO_{2u+1}$ 表示的组成。第1负极材料LSX的情况下,为 $1 \leq u$ 、优选 $1 \leq u \leq 2$ 。第2负极材料LSX的情况下,为 $1/2 \leq u < 1$ 。

[0044] 锂硅酸盐相与 SiO_z ($0.5 \leq z \leq 1.5$)中的 SiO_2 基质相比,能跟锂反应的位点少。由此,LSX与 SiO_z 相比,不易产生伴随充放电的不可逆容量。使硅颗粒分散于锂硅酸盐相内的情况下,在充放电的初始,可以得到优异的充放电效率。另外,可以任意改变硅颗粒的含量,因此,可以设计高容量的负极。

[0045] 分散于锂硅酸盐相内的硅颗粒的微晶尺寸例如为10nm以上。硅颗粒具有硅(Si)单

质的颗粒状的相。使硅颗粒的微晶尺寸为10nm以上的情况下,可以较小地抑制硅颗粒的面积,因此,不易产生伴随不可逆容量的生成的硅颗粒的劣化。硅颗粒的微晶尺寸由硅颗粒的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计算出。

[0046] 负极材料LSX的结构稳定性也优异。这是由于,硅颗粒分散于锂硅酸盐相内,因此,伴随充放电的负极材料LSX的膨胀收缩得到抑制。从抑制硅颗粒本身的龟裂的观点出发,对于硅颗粒的平均粒径,在初次充电前,优选500nm以下、更优选200nm以下、进一步优选50nm以下。在初次充电后,硅颗粒的平均粒径优选400nm以下、更优选100nm以下。通过使硅颗粒微细化,从而充放电时的体积变化变小,负极材料LSX的结构稳定性进一步改善。

[0047] 硅颗粒的平均粒径可以通过观察负极材料LSX的截面SEM(扫描型电子显微镜)照片而测定。具体而言,硅颗粒的平均粒径通过将任意100个硅颗粒的最大直径平均而求出。硅颗粒通过多个微晶聚集而形成。

[0048] 从高容量化的观点出发,负极材料LSX中的硅颗粒的含量例如只要为30质量%以上即可,优选50质量%以上、更优选55质量%以上。上述情况下,锂离子的扩散性良好,容易得到优异的负荷特性。另一方面,从改善循环特性的观点出发,负极材料LSX中的硅颗粒的含量优选95质量%以下、更优选80质量%以下、进一步优选75质量%以下。这是由于,未由锂硅酸盐相覆盖而露出的硅颗粒的表面减少,电解液与硅颗粒的反应容易得到抑制。

[0049] 硅颗粒的含量可以通过Si-NMR而测定。以下,示出Si-NMR的理想的测定条件。

[0050] 测定装置:Varian公司制、固体核磁共振谱测定装置(INOVA-400)

[0051] 探针:Varian 7mm CPMAS-2

[0052] MAS:4.2kHz

[0053] MAS速度:4kHz

[0054] 脉冲:DD(45°脉冲+信号捕获时间1H解耦)

[0055] 重复时间:1200秒

[0056] 观测幅度:100kHz

[0057] 观测中心:-100ppm附近

[0058] 信号捕获时间:0.05秒

[0059] 累积次数:560

[0060] 试样量:207.6mg

[0061] 锂硅酸盐相 $\text{Li}_2\text{Si}_u\text{O}_{2u+1}$ 的组成例如可以通过以下的方法而分析。

[0062] 首先,测定负极材料LSX的试样的质量。之后,如以下,计算出试样中所含的碳、锂和氧的含量。接着,从试样的质量中减去碳含量,计算出在余量中所占的锂和氧含量,由锂(Li)与氧(O)的摩尔比,求出2与(2u+1)的比。

[0063] 碳含量用碳/硫分析装置(例如株式会社堀场制作所制的EMIA-520型)而测定。在磁性板中量取试样,加入助燃剂,插入加热至1350℃的燃烧炉(载气:氧气)中,通过红外线吸收检测燃烧时产生的二氧化碳气体量。标准曲线例如用Bureau of Analysed Sampe.Ltd制的碳钢(碳含量0.49%)而制成,计算出试样的碳含量(高频感应加热炉燃烧-红外线吸收法)。

[0064] 氧含量用氧/氮/氢分析装置(例如株式会社堀场制作所制的EGMA-830型)而测定。在Ni胶囊中放入试样,与成为助溶剂的Sn粒料和Ni粒料一起,投入以电力5.75kW经加热的

碳坩埚中,检测释放的一氧化碳气体。用标准试样 Y_2O_3 制作标准曲线,计算出试样的氧含量(非活性气体溶解-非分散型红外线吸收法)。

[0065] 锂含量如下测定:使试样全部溶解于热氟硝酸(经加热的氢氟酸与硝酸的混酸)中,将溶解残渣的碳过滤并去除后,对得到的滤液用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)进行分析,从而测定。用市售的锂的标准溶液制作标准曲线,计算出试样的锂含量。

[0066] 从负极材料LSX的试样的质量中减去碳含量、氧含量、锂含量而得到的量为硅含量。该硅含量包括以硅颗粒的形式存在的硅和以锂硅酸盐的形式存在的硅这两者的贡献。通过Si-NMR测定求出硅颗粒的含量,求出在负极材料LSX中以锂硅酸盐的形式存在的硅的含量。

[0067] 负极材料LSX优选形成平均粒径 $1 \sim 25\mu m$ 、进一步 $4 \sim 15\mu m$ 的颗粒状材料(以下,也称为LSX颗粒)。为上述粒径范围时,容易缓和伴随充放电的负极材料LSX的体积变化所产生的应力,容易得到良好的循环特性。LSX颗粒的表面积也变得适度,与非水电解质的副反应所导致的容量降低也得到抑制。

[0068] LSX颗粒的平均粒径是指以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)。测定装置中例如可以使用株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。

[0069] LSX颗粒优选具备覆盖其表面的至少一部分的导电性材料。这是由于,锂硅酸盐相缺乏电子传导性,因此,LSX颗粒的导电性也容易变低。通过以导电性材料覆盖表面,从而可以飞跃性地提高导电性。覆盖LSX颗粒表面的至少一部分的导电层(包含导电性材料的层)优选薄至实质上不对LSX颗粒的平均粒径产生影响的程度。第1负极活性物质可以为在表面具有导电层的第1LSX颗粒。第2负极活性物质可以为在表面具有导电层的第2LSX颗粒。

[0070] 接着,对本发明的实施方式的非水电解质二次电池进行详述。非水电解质二次电池例如具备以下的负极、正极和非水电解质。

[0071] [负极]

[0072] 负极具备:负极集电体;和,形成于负极集电体的表面、且包含负极活性物质的负极合剂层。负极合剂层可以如下形成: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干燥,从而可以形成。例如,可以在负极集电体上涂布第2区域形成用的第2负极浆料,在第2浆料的涂膜上涂布第1区域形成用的第1负极浆料后,使第1负极浆料和第2负极浆料的涂膜干燥。也可以将干燥后的涂膜根据需要进行压延。负极合剂层可以形成于负极集电体的一个表面,也可以形成于两者的表面。

[0073] 负极合剂中,对于以电化学方式吸藏和释放锂离子的负极活性物质,包含负极材料LSX(或LSX颗粒)作为必须成分,可以包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。负极材料LSX中的硅颗粒可以吸藏大量的锂离子,因此,有利于负极的高容量化。负极材料LSX至少包含第1负极材料LSX,可以还包含第2负极材料LSX。使用第2负极材料LSX的情况下,制作负极时(初次充电前),负极合剂中,可以包含第2负极材料LSX的前体即 SiO_2 代替第2负极材料LSX。

[0074] 负极合剂优选还包含以电化学方式吸藏和释放锂离子的第3负极活性物质。作为第3负极活性物质,可以举出以碳材料、钛酸锂、氧化锡为主体的活性物质、硅、氧化硅(SiO_2)、以硅合金为主体的活性物质等。

[0075] 第3负极活性物质优选为碳材料。对于负极材料LSX,伴随充放电而体积膨胀收缩,因此,其在负极活性物质中所占的比率如果变大,则伴随充放电而容易产生负极活性物质与负极集电体的接触不良。另一方面,通过组合使用负极材料LSX与碳材料,从而能够边对负极赋予硅颗粒的高容量边实现优异的循环特性。负极材料LSX在负极材料LSX与碳材料的总计中所占的比率例如优选3~30质量%。由此,容易兼顾高容量化与循环特性的改善。

[0076] 作为碳材料,例如可以示例石墨、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、不可逆容量也少的石墨。石墨是指,具有石墨型晶体结构的材料,例如包含天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等。碳材料可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0077] 作为粘结剂,可以示例树脂材料、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;芳族聚酰胺树脂等聚酰胺树脂;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;聚乙烯基吡咯烷酮;聚醚砜;苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)等橡胶状材料等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0078] 作为导电剂,例如可以示例乙炔黑、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;苯撑衍生物等有机导电性材料等。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0079] 作为增稠剂,例如可以举出羧甲基纤维素(CMC)和其改性物(还包含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。它们可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0080] 作为分散介质,没有特别限制,例如可以示例水、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)、或它们的混合溶剂等。

[0081] 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(网状体、网体、冲孔片等)。作为负极集电体的材质,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,从负极的强度与轻质化的均衡性的观点出发,优选1~50 μm 、更期望5~20 μm 。

[0082] [正极]

[0083] 正极例如具备:正极集电体和形成于正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层可以如下形成:将在分散介质中分散有正极合剂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。可以将干燥后的涂膜根据需要进行压延。正极合剂层可以形成于正极集电体的一个表面,也可以形成于两者的表面。

[0084] 作为正极活性物质,可以使用锂复合金属氧化物。例如可以举出 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_{1-b}\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{M}_{1-b}\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M为Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少一种。)此处, $a=0\sim 1.2$ 、 $b=0\sim 0.9$ 、 $c=2.0\sim 2.3$ 。需要说明的是,表示锂的摩尔比的a值为刚刚制作活性物质后的值,通过充放电而增减。

[0085] 其中,优选 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ (M为选自Mn、Co和Al组成的组中的至少1种, $0< a\leq 1.2$,

0.3≤b≤1。)所示的锂镍复合氧化物。从高容量化的观点出发,更优选满足0.85≤b≤1。从晶体结构的稳定性的观点出发,进一步优选包含Co和Al作为M的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ (0<a≤1.2、0.85≤b<1、0<c<0.15、0<d≤0.1、b+c+d=1)。

[0086] 作为粘结剂和导电剂,可以使用与针对负极示例者同样的物质。作为导电剂,可以使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0087] 正极集电体的形状和厚度可以从符合负极集电体的形状和范围中分别选择。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。

[0088] [电解液]

[0089] 电解液包含:非水溶剂和溶解于非水溶剂中的锂盐。电解液中的锂盐的浓度例如优选0.5mol/L以上且2mol/L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,锂盐浓度不限于上述。

[0090] 作为非水溶剂,例如可以使用环状碳酸酯、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)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。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1种,也可以组合2种以上而使用。

[0091] 作为锂盐,可以使用公知的锂盐。作为优选的锂盐,例如可以举出 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,可以举出双(1,2-苯二油酸酯(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,3-萘二油酸酯(2-)-0,0')硼酸锂、双(2,2'-联苯二油酸酯(2-)-0,0')硼酸锂、双(5-氟-2-油酸酯-1-苯磺酸-0,0')硼酸锂等。作为酰亚胺盐类,可以举出双(氟磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$)、双三氟甲基磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、三氟甲基磺酰九氟丁基磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)$)、双(五氟乙基磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$)等。其中,优选 LiPF_6 。锂盐可以单独使用1种,也可以组合2种以上而使用。

[0092] [分隔件]

[0093] 通常期望在正极与负极之间夹设有分隔件。分隔件的离子透过率高,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。

[0094] 作为非水电解质二次电池的结构的一例,可以举出将正极和负极夹着分隔件卷绕而成的电极组及非水电解质收纳于外壳体中而得到的结构。或,也可以应用正极和负极夹着分隔件层叠而成的层叠型的电极组等其它形态的电极组代替卷绕型的电极组。非水电解质二次电池例如可以为圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等任意形态。

[0095] 图1为切去了本发明的一实施方式的方型的非水电解质二次电池的一部分的立体示意图。

[0096] 电池具备:有底方型的电池外壳4、收纳于电池外壳4内的电极组1和电解液(未作图示)。电极组1具有:细长带状的负极、细长带状的正极和夹设于它们之间、且防止直接接触的分隔件。电极组1可以如下形成:以平板状的卷芯为中心将负极、正极和分隔件卷绕,拔去卷芯,从而可以形成。

[0097] 通过熔接等将负极引线3的一端安装于负极的负极集电体上。负极引线3的另一端夹着树脂制的绝缘板(未作图示)与设于封口板5的负极端子6电连接。负极端子6由树脂制的垫片7自封口板5绝缘。通过熔接等将正极引线2的一端安装于正极的正极集电体上。正极引线2的另一端夹着绝缘板与封口板5的背面连接。即,正极引线2与兼具正极端子的电池外壳4电连接。绝缘板用于隔离电极组1与封口板5且隔离负极引线3与电池外壳4。封口板5的周缘嵌合于电池外壳4的开口端部,对嵌合部进行激光焊接。如此,电池外壳4的开口部由封口板5封口。设于封口板5的非水电解质的注入孔由密封栓8堵塞。

[0098] 图2为图1的非水电解质二次电池中使用的负极的截面示意图。

[0099] 负极具有:负极集电体11和形成于负极集电体11的两面的负极合剂层12。负极合剂层12具备:分别具有负极合剂层12的厚度的1/2的厚度的、负极的表面侧的第1区域12a和负极集电体11侧的第2区域12b。负极合剂层12的至少第1区域12a包含第1负极活性物质。第2区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1B} 相对于第1区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1A} 之比: M_{1B}/M_{1A} 为0以上且低于1。

[0100] 以下,基于实施例和比较例,对本发明具体地进行说明,但本发明不限于以下的实施例。

[0101] <实施例1>

[0102] [第1负极活性物质的制作]

[0103] 将二氧化硅与碳酸锂混合使得原子比:Si/Li成为1.05,将混合物在950℃空气中焙烧10小时,从而得到式: $Li_2Si_2O_5$ ($x=2$)所示的锂硅酸盐。将得到的锂硅酸盐进行粉碎使得平均粒径成为10 μm 。

[0104] 将平均粒径10 μm 的锂硅酸盐($Li_2Si_2O_5$)与原料硅(3N、平均粒径10 μm)以45:55的质量比混合。将混合物填充至行星式球磨机(Fritsch公司制、P-5)的罐(SUS制、容积:500mL),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对混合物进行粉碎处理50小时。

[0105] 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、在施加了利用热压机的压力的状态下以800℃焙烧4小时,得到混合物的烧结体(第1负极材料LSX)。

[0106] 之后,将第1负极材料LSX粉碎,通过40 μm 的筛网后,将得到的第1LSX颗粒与煤沥青(JFE Chemical Corporation制、MCP250)混合,将混合物在非活性气氛中、以800℃焙烧,用导电性碳覆盖第1LSX颗粒的表面,形成导电层。导电层的覆盖量相对于第1LSX颗粒与导电层的总质量为5质量%。之后,用筛得到在表面具有导电层的平均粒径5 μm 的第1LSX颗粒(第1负极活性物质)。

[0107] 通过第1LSX颗粒的XRD分析,由归属于Si(111)面的衍射峰以谢勒公式计算出的硅颗粒的微晶尺寸为15nm。

[0108] 通过上述方法(高频感应加热炉燃烧-红外线吸收法、非活性气体熔解-非分散型红外线吸收法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES))分析锂硅酸盐相的组成,结果O/Si比为2.5,Si/Li比为1.0。通过Si-NMR测定的第1LSX颗粒中的 $Li_2Si_2O_5$ 的含量为45质量%(硅颗粒的含量为55质量%)。

[0109] [第2负极活性物质的前体的制作]

[0110] 将Si颗粒分散于 SiO_2 相内的 SiO_z 颗粒($z=1$ 、平均粒径5 μm)与煤沥青(JFE

Chemical Corporation制、MCP250)混合,将混合物在非活性气氛中以800℃焙烧,用导电性碳覆盖 SiO_2 颗粒的表面,形成导电层。导电层的覆盖量相对于 SiO_2 颗粒与导电层的总质量为5质量%。如此得到在表面具有导电层的 SiO_2 颗粒(第2负极活性物质的前体)。

[0111] 需要说明的是,通过初次的充电, SiO_2 颗粒的 SiO_2 相主要成为 Li_4SiO_4 相。即,成为包含 Li_4SiO_4 相和分散于 Li_4SiO_4 相内的Si颗粒(吸藏了锂离子的状态)的第2LSX颗粒。得到的第2LSX颗粒中的 Li_4SiO_4 的含量为42质量%。剩余的58质量%为通过初次的充电而吸藏了锂离子的Si颗粒的含量,除吸藏至Si颗粒内的锂离子之外的Si颗粒的含量为29质量%。

[0112] [负极的制作]

[0113] 将第1负极活性物质7.5质量份、第2负极活性物质的前体3.0质量份和第3负极活性物质89.5质量份混合,得到第1混合物。第3负极活性物质中使用石墨。将第1混合物97.5质量份、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)1质量份、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)1.5质量份和适量的水混合,制备第1浆料。

[0114] 将第1负极活性物质4.5质量份、第2负极活性物质的前体3.0质量份和第3负极活性物质92.5质量份混合,得到第2混合物。第3负极活性物质中使用石墨。将第2混合物97.5质量份、CMC-Na1质量份、SBR1.5质量份和适量的水混合,制备第2浆料。

[0115] 需要说明的是,得到上述第1混合物和第2混合物时,加入第2负极活性物质的前体3.0质量份相当于加入第2负极活性物质(包含 Li_4SiO_4 相和分散于 Li_4SiO_4 相内的Si颗粒(未吸藏锂离子的状态)的第2LSX颗粒)3.5质量份。

[0116] 在铜箔的表面涂布第2浆料,在第2浆料的涂膜上涂布第1浆料,使第1浆料和第2浆料的涂膜干燥后并压延,制作在铜箔的两面形成有密度 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 的负极合剂层的负极。

[0117] 负极合剂层具有:由第2浆料形成于铜箔上的第2层(第2区域)和由第1浆料形成于第2层上的第1层(第1区域),第1层和第2层的厚度分别设为 $94\mu\text{m}$ 。

[0118] [正极的制作]

[0119] 将锂镍复合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)95质量份、乙炔黑2.5质量份、聚偏二氟乙烯2.5质量份和适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)混合,制备正极浆料。接着,在铝箔的表面涂布正极浆料,使涂膜干燥后并压延,制作在铝箔的两面形成有密度 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 的正极合剂层的正极。

[0120] [电解液的制备]

[0121] 使锂盐溶解于非水溶剂,制备电解液。非水溶剂中使用以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。锂盐中使用 LiPF_6 。电解液中的 LiPF_6 的浓度设为 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 。

[0122] [非水电解质二次电池的制作]

[0123] 在各电极上分别安装极耳,以极耳位于最外周部的方式夹着分隔件将正极和负极卷绕成螺旋状,从而制作电极组。将电极组插入铝层压薄膜制的外壳体内,以 105°C 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,得到电池A1。

[0124] <实施例2~3、比较例1~2>

[0125] 将第1区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1a} 和第2负极活性物质的前体的含量 M_{2a} 分别设为表1所示的值。

[0126] 第1区域中的第1混合物的含量与第2区域中的第2混合物的含量相同。因此,方便

起见,表1中的含量 M_{1a} (质量%)设为第1区域中所含的第1负极活性物质相对于第1混合物的质量比率。表1中的含量 M_{2a} (质量%)设为第1区域中所含的第2负极活性物质的前体相对于第1混合物的质量比率。即,对于第1混合物,将第1负极活性物质的含量 M_{1a} 和第2负极活性物质的前体的含量 M_{2a} 设为表1所示的值,余量($100-M_{1a}-M_{2a}$)设为第3负极活性物质。

[0127] 将第2区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1b} 和第2负极活性物质的前体的含量 M_{2b} 分别设为表1所示的值。

[0128] 第1区域中的第1混合物的含量与第2区域中的第2混合物的含量相同。因此,方便起见,表1中的含量 M_{1b} (质量%)设为第2区域中所含的第1负极活性物质相对于第2混合物的质量比率。表1中的含量 M_{2b} (质量%)设为第2区域中所含的第2负极活性物质的前体相对于第2混合物的质量比。即,对于第2混合物,将第1负极活性物质的含量 M_{1b} 和第2负极活性物质的前体的含量 M_{2b} 设为表1所示的值,余量($100-M_{1b}-M_{2b}$)设为第3负极活性物质。

[0129] 除上述以外,与实施例1同样地制作电池A2~A3、B1~B2。

[0130] [表1]

[0131]

	电池 编号	第1负极活性物质			第2负极活性物质 的前体		质量比 M_a	质量比 M_b
		第1区域 含量 M_{1a} (质量%)	第2区域 含量 M_{1b} (质量%)	第1LSX颗粒 中的Si颗粒 含量 (质量%)	第1区域 含量 M_{2a} (质量%)	第2区域 含量 M_{2b} (质量%)		
实施例1	A1	7.5	4.5	55	3	3	0.71	0.60
实施例2	A2	6.5	5.5	55	3	3	0.68	0.65
实施例3	A3	8.5	3.5	55	3	3	0.74	0.54
实施例4	A4	7.5	4.5	60	3	3	0.71	0.60
实施例5	A5	7.5	4.5	46	3	3	0.71	0.60
实施例6	A6	7.5	4.5	55	0	0	1.00	1.00
比较例1	B1	6	6	55	3	3	0.67	0.67
比较例2	B2	4.5	7.5	55	3	3	0.60	0.71
比较例3	B3	6	6	55	0	0	1.00	1.00
比较例4	B4	4.5	7.5	55	0	0	1.00	1.00

[0132] 需要说明的是,表1中的质量比 M_a 表示 $M_{1a}/(M_{1a}+M_{2a})$ 的值,质量比 M_b 表示 $M_{1b}/(M_{1b}+M_{2b})$ 的值。

[0133] 另外,对于由第2负极活性物质的前体生成第2LSX时的负极合剂层的状态,示于以下的表2。

[0134] [表2]

[0135]

	电池 编号	第 1 负极活性物质			第 2 负极活性物质		质量比 M_A	质量比 M_B
		第 1 区域 含量 M_{1A} (质量 %)	第 2 区域 含量 M_{1B} (质量 %)	第 1LSX 颗粒 中的 Si 颗粒 含量 (质量 %)	第 1 区域 含量 M_{2A} (质量 %)	第 2 区域 含量 M_{2B} (质量 %)		
实施例 1	A1	7.5	4.5	55	3.5	3.5	0.68	0.56
实施例 2	A2	6.5	5.5	55	3.5	3.5	0.65	0.61
实施例 3	A3	8.5	3.5	55	3.5	3.5	0.71	0.50
实施例 4	A4	7.5	4.5	60	3.5	3.5	0.68	0.56
实施例 5	A5	7.5	4.5	46	3.5	3.5	0.68	0.56
实施例 6	A6	7.5	4.5	55	0	0	1.00	1.00
比较例 1	B1	6	6	55	3.5	3.5	0.63	0.63
比较例 2	B2	4.5	7.5	55	3.5	3.5	0.56	0.68
比较例 3	B3	6	6	55	0	0	1.00	1.00
比较例 4	B4	4.5	7.5	55	0	0	1.00	1.00

[0136] 表2中的第2负极活性物质的含量为由第2负极活性物质的前体(SiO_2)生成的第2LSX(分散于 Li_4SiO_4 相内的Si颗粒未吸藏锂的状态)的含量。

[0137] 汇总了第1区域中的第1负极活性物质、第2负极活性物质和第3负极活性物质的含量与汇总了第2区域中的第1负极活性物质、第2负极活性物质和第3负极活性物质的含量相同。因此,方便起见,表2中的第1区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1A} (质量%)设为第1区域中所含的第1负极活性物质相对于第1负极活性物质、第2负极活性物质和第3负极活性物质的总计的质量比率。第1区域中的第2负极活性物质的含量 M_{2A} (质量%)设为第1区域中所含的第2负极活性物质相对于第1负极活性物质、第2负极活性物质和第3负极活性物质的总计的质量比率。

[0138] 表2中的第2区域中的第1负极活性物质的含量 M_{1B} (质量%)设为第2区域中所含的第1负极活性物质相对于第1负极活性物质、第2负极活性物质和第3负极活性物质的总计的质量比率。第2区域中的第2负极活性物质的含量 M_{2B} (质量%)设为第2区域中所含的第2负极活性物质相对于第1负极活性物质、第2负极活性物质和第3负极活性物质的总计的质量比率。

[0139] 表2中的质量比 M_A 表示 $M_{1A}/(M_{1A}+M_{2A})$ 的值,质量比 M_B 表示 $M_{1B}/(M_{1B}+M_{2B})$ 的值。

[0140] <实施例4~5>

[0141] 第1负极活性物质的制作中,调整平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的锂硅酸盐($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)与原料硅(3N、平均粒径 $10\mu\text{m}$)的混合质量比,使第1LSX颗粒中的硅颗粒的含量为表1所示的值,除此之外与实施例1同样地制作电池A4~A5。

[0142] <实施例6>

[0143] 使第1混合物为第1负极活性物质7.5质量份与第3负极活性物质92.5质量份的混合物。使第2混合物为第1负极活性物质4.5质量份与第3负极活性物质95.5质量份的混合物。除上述之外与实施例1同样地制作电池A6。

[0144] <比较例3>

[0145] 使第1混合物和第2混合物分别为第1负极活性物质6质量份与第3负极活性物质94

质量份的混合物。除上述之外与实施例1同样地制作电池B3。

[0146] <比较例4>

[0147] 使第1混合物为第1负极活性物质4.5质量份与第3负极活性物质95.5质量份的混合物。使第2混合物为第1负极活性物质7.5质量份与第3负极活性物质92.5质量份的混合物。除上述之外与实施例1同样地制作电池B4。

[0148] 对于上述中制作的各电池,以以下的方法进行评价。

[0149] [评价1:初始容量]

[0150] 以0.3C的电流进行恒定电流充电直至电压成为4.2V,之后,以4.2V的电压进行恒定电压充电直至电流成为0.02C。之后,以0.2C的电流进行恒定电流放电直至电压成为2.5V,求出此时的放电容量作为初始容量。充电与放电之间的停顿期间设为10分钟。充放电在25℃的环境下进行。

[0151] [评价2:循环容量维持率A]

[0152] 以0.3C的电流进行恒定电流充电直至电压成为4.15V,之后,以4.15V的电压进行恒定电压充电直至电流成为0.02C。之后,以0.5C的电流进行恒定电流放电直至电压成为2.85V。充电与放电之间的停顿期间设为10分钟。充放电在25℃的环境下进行。

[0153] 在上述充放电的条件下重复充放电。求出第200次循环的放电容量相对于第1次循环的放电容量的比率(百分率)作为循环容量维持率A。

[0154] [评价3:循环容量维持率B]

[0155] 以0.7C的电流进行恒定电流充电直至电压成为4.15V,之后,以4.1V的电压进行恒定电压充电直至电流成为0.02C。之后,以0.5C的电流进行恒定电流放电直至电压成为2.85V。充电与放电之间的停顿期间设为10分钟。充放电在25℃的环境下进行。

[0156] 在上述充放电的条件下重复进行充放电。求出第75次循环的放电容量相对于第1次循环的放电容量的比率(百分率)作为循环容量维持率B。

[0157] [评价4:直流电阻(DC-IR)]

[0158] 在25℃的环境下以0.3C的电流进行恒定电流充电直至电压成为4.2V,之后,以4.2V的电压进行恒定电压充电直至电流成为0.02C。如此,准备SOC100%的电池。

[0159] 之后,在25℃的环境下以0.5C的电流I进行30秒恒定电流放电。求出放电即将开始前的电压与放电开始后经过10秒时的电压之差 ΔV 除以电流I而得到的值($\Delta V/I$)作为直流电阻。

[0160] [评价5:反应电阻(AC-IR)]

[0161] 在25℃的环境下以0.3C的电流进行恒定电流充电直至电压成为3.748V,之后,以3.748V的电压进行恒定电流充电直至电流成为0.02C。如此,准备SOC50%的电池。

[0162] 之后,利用交流阻抗法求出反应电阻。具体而言,在25℃的环境下对上述中准备的电池施加交流电压。振幅设为10mV、频率的范围设为1MHz~0.01Hz。由此时得到的尼奎斯特线图所绘制的半圆的直径求出反应电阻。作为对反应电阻造成影响的因素之一,考虑了电解液对负极内部的渗透性。

[0163] 将评价结果示于表3。

[0164] [表3]

[0165]

	电池 编号	直流 电阻 (m Ω)	反应 电阻 (m Ω)	初始 容量 (Wh)	循环容量 维持率 A (%)	循环容量 维持率 B (%)
实施例 1	A1	35.99	8.34	19.3	83.5	83.3
实施例 2	A2	36.10	8.47	19.3	83.3	82.9
实施例 3	A3	35.40	8.20	19.3	83.7	84.1
实施例 4	A4	35.60	8.13	19.5	83.7	83.6
实施例 5	A5	36.05	8.40	19.0	83.5	83.0
实施例 6	A6	35.70	8.27	18.9	83.8	83.5
比较例 1	B1	36.48	8.61	19.3	82.9	79.4
比较例 2	B2	36.50	8.94	19.3	82.0	76.3
比较例 3	B3	36.31	8.44	18.9	83.1	80.0
比较例 4	B4	36.39	8.81	18.9	82.4	77.1

[0166] 电池A1~A3均得到了低的直流电阻和反应电阻、以及高的循环容量维持率A和B。电池A1~A3中,质量比 M_A 为0.65以上且0.71以下,质量比 M_B 为0.50以上且0.61以下。

[0167] 使用第2负极活性物质的电池A1中,与不使用第2负极活性物质的电池A6相比,得到了高的初始容量。

[0168] 电池A1、A4、A5均得到了低的直流电阻和反应电阻、以及高的循环容量维持率A和B。第1负极活性物质中的第1硅颗粒的含量为50质量%以上且80质量%以下的电池A1、A4中,初始容量高、循环特性进一步改善。

[0169] 不使用第2负极活性物质的电池A6中,也得到了低的直流电阻和反应电阻、以及高的循环容量维持率A和B。

[0170] 电池B1、B2、B4中,负极表面的凹凸化未得到促进,因此,直流电阻和反应电阻上升,循环容量维持率A和B降低。电池B3中,负极表面的凹凸化未得到促进,因此,直流电阻上升,循环容量维持率A和B降低。

[0171] 产业上的可利用性

[0172] 本发明的非水电解质二次电池对移动体通信设备、便携式电子设备等的主要电源是有用的。

[0173] 附图标记说明

[0174] 1 电极组

[0175] 2 正极引线

[0176] 3 负极引线

[0177] 4 电池外壳

[0178] 5 封口板

[0179] 6 负极端子

[0180] 7 垫片

[0181] 8 密封栓

[0182] 11 负极集电体

[0183] 12 负极合剂层

[0184] 12a 第1区域

[0185] 12b 第2区域

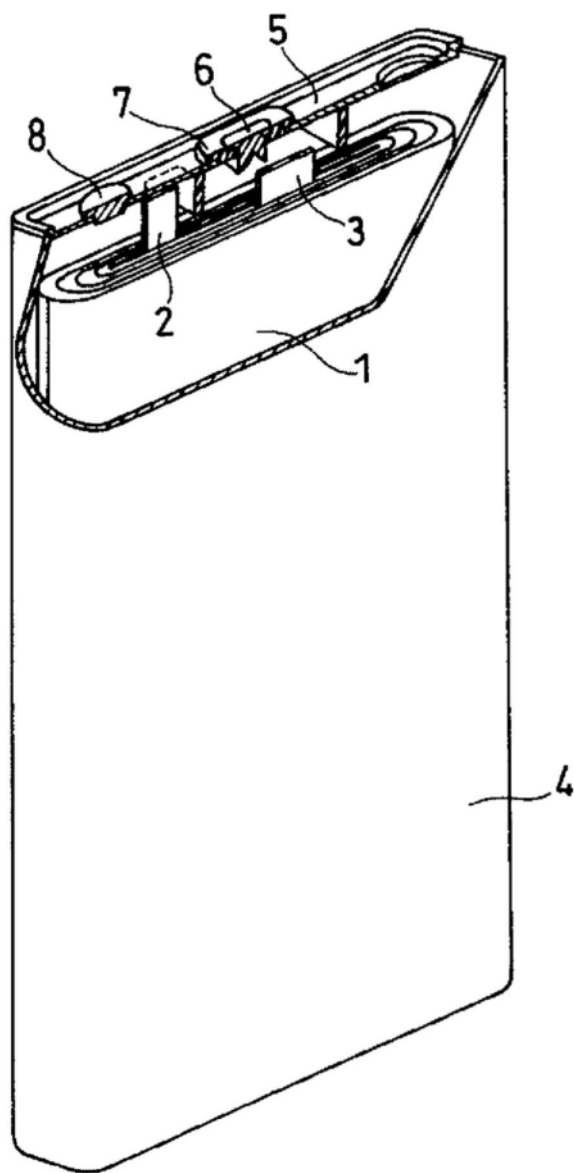


图1

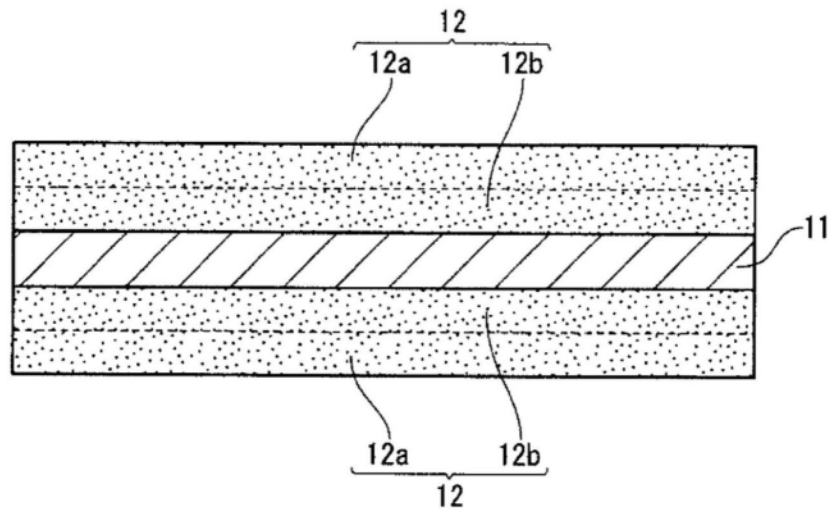


图2