(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118891751 A
(43)申请公布日 2024.11.01

(21)申请号 202380028025.X

(22)申请日 2023.03.24

(30)优先权数据
2022-060662 2022.03.31 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.09.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/011987 2023.03.24

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/190239 JA 2023.10.05

(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本

(72)发明人 佐藤慎 佐藤阳祐 坂田基浩 出口正树

(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 4/38(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)

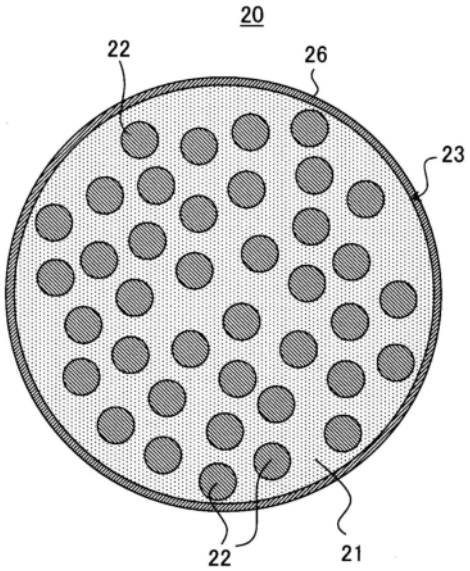
权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

二次电池用负极材料和二次电池

(57)摘要

二次电池用负极材料具备含硅颗粒和覆盖含硅颗粒的表面的至少一部分的覆盖层。含硅颗粒包含离子传导相和分散于离子传导相内的硅相。覆盖层包含磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物。



CN 118891751 A

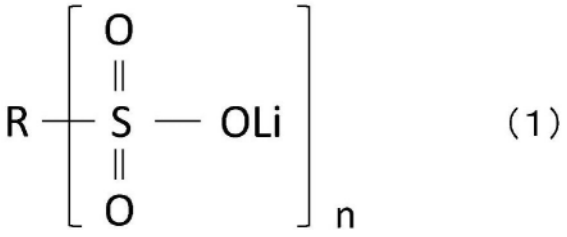
1.一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖所述含硅颗粒的表面的至少一部分的覆盖层,

所述含硅颗粒包含离子传导相和分散于所述离子传导相内的硅相,

所述覆盖层包含磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物。

2.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,所述离子传导相包含选自由硅酸盐相、氧化硅相和碳相组成的组中的至少一种。

3.根据权利要求1或2所述的二次电池用负极材料,其中,所述磺酸锂化合物包含由通式(1)表示的化合物,



(1)

通式(1)中,R为碳原子数1~5的n价脂肪族烃基,n为1或2。

4.根据权利要求3所述的二次电池用负极材料,其中,所述磺酸锂化合物包含选自由甲磺酸锂、乙磺酸锂和丙磺酸锂组成的组中的至少一种。

5.根据权利要求1~4中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,附着于所述含硅颗粒的表面的所述磺酸锂化合物的量相对于所述含硅颗粒的100质量份为1质量份以上。

6.根据权利要求1~5中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,所述疏水性聚合物化合物包含氟树脂。

7.根据权利要求6所述的二次电池用负极材料,其中,所述氟树脂包含选自由聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯共聚物和聚三氟氯乙烯组成的组中的至少一种。

8.根据权利要求1~7中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,附着于所述含硅颗粒的表面的所述疏水性聚合物化合物的量相对于所述含硅颗粒的100质量份为1质量份以上。

9.根据权利要求1~8中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,在利用X射线光电子能谱法进行表面分析时,在所述覆盖层的表层部观测到来自所述磺酸锂化合物的峰。

10.根据权利要求1~9中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,包含导电性碳材料的导电层介于所述含硅颗粒与所述覆盖层之间。

11.一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖所述含硅颗粒的表面的至少一部分的覆盖层,

所述含硅颗粒包含离子传导相和分散于所述离子传导相内的硅相,

所述覆盖层包含磺酸锂化合物和非水溶性聚合物化合物。

12.一种二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,

所述负极包含权利要求1~11中任一项所述的二次电池用负极材料。

二次电池用负极材料和二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池用负极材料和二次电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的非水电解质二次电池被用作便携终端等电子设备的电源、电动汽车等车辆的动力源等。作为非水电解质二次电池的负极活性物质,一般使用石墨。

[0003] 近年来,对于非水电解质二次电池,正在研究使用容量密度(每单位质量的容量)比石墨大的负极活性物质。作为负极活性物质,例如研究了具备硅酸盐相和分散于硅酸盐相内的硅相的复合颗粒。

[0004] 专利文献1中提出了一种二次电池用负极活性物质,其具备:硅酸盐相,其包含Li、Si和M^x(M^x碱金属、碱土金属、Si以外的元素);硅颗粒,其分散于上述硅酸盐相中;和金属颗粒,其分散于上述硅酸盐相中,以选自Fe、Cr、Ni、Mn、Cu、Mo、Zn、Al中的1种以上的金属或合金作为主成分,对于上述硅酸盐相中各元素相对于氧以外的元素的合计的含量而言,Li为3～45摩尔%,Si为40～78摩尔%,M^x为1～40摩尔%。

[0005] 专利文献2中提出了一种二次电池用负极活性物质,其具备:硅酸盐相,其包含Li、Si和M^x(M^x碱金属、碱土金属、Si以外的元素);硅颗粒,其分散于上述硅酸盐相中;和氧化物颗粒,其包含分散于上述硅酸盐相中的含有Zr的氧化物颗粒、含有Ce的氧化物颗粒、含有Ca的氧化物颗粒、含有Al的氧化物颗粒、含有Fe的氧化物颗粒、含有Mg的氧化物颗粒、含有Ti的氧化物颗粒和含有W的氧化物颗粒中的至少任一者,对于上述硅酸盐相中的各元素相对于氧以外的元素的合计的含量而言,Li为3～45摩尔%,Si为40～78摩尔%,M^x为1～40摩尔%。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2019/151016号小册子

[0009] 专利文献2:国际公开第2019/151026号小册子

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 复合颗粒的硅酸盐相存在由于包含非水电解质的电池内的副反应而逐渐被侵蚀的倾向。由于该侵蚀,复合颗粒劣化,电池的循环特性降低。

[0012] 专利文献1和2中记载的负极活性物质能够在一定程度上抑制伴随充放电时的硅的膨胀和收缩的颗粒的破坏,但副反应的抑制依然不充分。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 鉴于以上,本公开的一个方面涉及一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖所述含硅颗粒的表面的至少一部分的覆盖层,所述含硅颗粒包含离子传导相和分散于

所述离子传导相内的硅相,所述覆盖层包含磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物。

[0015] 本公开的另一方面涉及一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖所述含硅颗粒的表面的至少一部分的覆盖层,所述含硅颗粒包含离子传导相和分散于所述离子传导相内的硅相,所述覆盖层包含磺酸锂化合物和非水溶性聚合物化合物。

[0016] 本公开的又一方面涉及一种二次电池,其具备正极、负极和非水电解质,所述负极包含上述的二次电池用负极材料。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本公开,能够抑制具备包含含硅颗粒的负极的二次电池的循环特性的降低。

[0019] 将本发明的新的特征记述在权利要求书中,但本发明涉及构成及内容这两者,与本发明的其他目的及特征一起,通过对照附图的以下的详细说明来更好地理解。

附图说明

[0020] 图1是示意性地示出本公开的一个实施方式涉及的二次电池用负极材料的剖视图。

[0021] 图2是将本公开的一个实施方式涉及的二次电池的一部分切除后的概略立体图。

具体实施方式

[0022] 以下,列举例子对本公开的实施方式进行说明,但本公开并不限定于以下说明的例子。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料,但只要能够得到本公开的效果,也可以应用其他数值、材料。在本说明书中,“数值A～数值B”的记载包括数值A和数值B,能够替换为“数值A以上且数值B以下”。在以下的说明中,在例示了与特定的物性、条件等相关的数值的下限和上限的情况下,只要下限不成为上限以上,就能够将例示的下限中的任一个与例示的上限中的任一个任意地组合。在例示多种材料的情况下,可以从其中选择1种单独使用,也可以组合使用2种以上。

[0023] 本公开的一个实施方式的二次电池用负极材料具备含硅颗粒和覆盖含硅颗粒的表面的至少一部分的覆盖层。含硅颗粒包含离子传导相和分散于离子传导相内的硅相。覆盖层包含磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物。覆盖层是磺酸锂化合物与疏水性聚合物化合物的混合层。以下,含硅颗粒也称为“复合颗粒”。

[0024] 离子传导相例如可以包含选自由硅酸盐相、氧化硅相和碳相组成的组中的至少一种。以下,也将硅酸盐相和氧化硅相中的至少一者称为“硅化合物相”。也将硅酸盐相内分散有硅相的复合颗粒称为“含硅酸盐相的复合颗粒”。也将氧化硅相内分散有硅相的复合颗粒称为“含氧化硅相的复合颗粒”。也将碳相内分散有硅相的复合颗粒称为“含碳相的复合颗粒”。

[0025] 通过用磺酸锂化合物覆盖复合颗粒(离子传导相)的表面,保护复合颗粒免受非水电解质的影响,抑制与非水电解质的副反应,抑制与此相伴的离子传导相的侵蚀。抑制由该侵蚀引起的复合颗粒的劣化所导致的二次电池的循环特性的降低。

[0026] 通过在覆盖层中使磺酸锂化合物与疏水性聚合物化合物混合存在,复合颗粒表面的磺酸锂化合物的保持性提高,复合颗粒表面被磺酸锂化合物有效地覆盖。由此,可显著得到抑制磺酸锂化合物对离子传导相的侵蚀的效果。

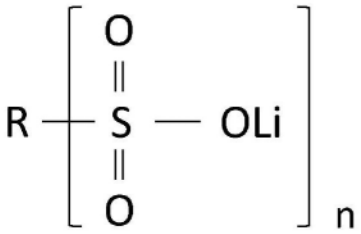
[0027] 负极例如通过制备包含负极材料等和水的浆料,将该浆料涂布于负极集电体,进行干燥,根据需要进行压延而形成负极合剂层来制作。通过在负极材料的表面存在疏水性聚合物化合物,从而在浆料制备时抑制磺酸锂化合物在水中的溶解。疏水性聚合物化合物优选为兼具优异的粘结性和疏水性的材料。

[0028] 假设当在复合颗粒中加入磺酸锂化合物及疏水性聚合物化合物和水来制备浆料时,磺酸锂化合物溶解于水,难以在复合颗粒表面有效地负载磺酸锂化合物。

[0029] (磺酸锂化合物)

[0030] 磺酸锂化合物是磺酸化合物的锂盐。磺酸化合物是具有磺酸基(SO_3H)的有机化合物。磺酸化合物可以为单磺酸化合物,也可以为二磺酸化合物。

[0031] 磺酸锂化合物优选为下述通式(1)所示的化合物。通式(1)中,R为碳原子数1~5的n价脂肪族烃基,n为1或2。

[0032] 

(1)

[0033] 磺酸锂化合物更优选包含选自由甲磺酸锂、乙磺酸锂和丙磺酸锂组成的组中的至少一种,其中,特别优选包含甲磺酸锂。

[0034] 覆盖复合颗粒的表面的磺酸锂化合物的量(以下,也称为磺酸锂化合物的负载量)相对于复合颗粒的100质量份可以为1质量份以上,可以为1质量份以上且10质量份以下,可以为1质量份以上且6质量份以下,可以为2质量份以上且6质量份以下。

[0035] 在磺酸锂化合物的负载量为1质量份以上的情况下,能够用磺酸锂化合物充分覆盖复合颗粒的表面,容易得到由磺酸锂化合物带来的副反应的抑制效果。在磺酸锂化合物的负载量为6质量份以下的情况下,容易得到低电阻的负极材料(覆盖层)。在形成包含磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物的覆盖层的情况下,能够以上述范围的量使磺酸锂化合物负载于复合颗粒的表面。

[0036] (疏水性聚合物化合物)

[0037] 疏水性聚合物化合物优选具有良好的粘结性和热熔融性。在该情况下,能够利用疏水性聚合物化合物使磺酸锂化合物牢固地负载于复合颗粒表面,容易稳定地得到由磺酸锂化合物带来的副反应的抑制效果。疏水性聚合物化合物几乎不溶于水。

[0038] 从对非水电解质的稳定性的观点出发,疏水性聚合物化合物优选包含氟树脂。氟树脂优选包含选自由聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯共聚物和聚三氟氯乙烯组成的组中的至少一种。其中,更优选PVDF。PVDF的情况下,具有良好的粘结性,熔点低,能够以低的热处理温度形成覆盖层。

[0039] 疏水性聚合物化合物除了聚偏二氟乙烯以外,还可以包含含有偏二氟乙烯单元的聚合物。包含偏二氟乙烯单元的聚合物的例子包括偏二氟乙烯与其他单体的共聚物。其他单体的例子包括六氟丙烯(HFP)和四氟乙烯(TFE)。作为包含偏二氟乙烯单元的高分子,可列举出聚偏二氟乙烯及其改性体、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯-三氟氯乙烯

共聚物等。在包含偏二氟乙烯单元的高分子中,偏二氟乙烯单元的含有率例如为30摩尔%以上,可以为50摩尔%以上。

[0040] 覆盖复合颗粒的表面的疏水性聚合物化合物的量(以下,也称为疏水性聚合物化合物的负载量)相对于复合颗粒的100质量份可以为1质量份以上,可以为1质量份以上且10质量份以下,可以为1质量份以上且6质量份以下,可以为2质量份以上且6质量份以下。

[0041] 在疏水性聚合物化合物的负载量为1质量份以上的情况下,可以充分得到由疏水性聚合物化合物带来的提高磺酸锂化合物在复合颗粒表面的保持性的效果。在疏水性聚合物化合物的负载量为6质量份以下的情况下,容易得到低电阻的负极材料(覆盖层)。

[0042] 在覆盖层包含磺酸锂化合物和氟树脂(例如PVDF)的情况下,磺酸锂化合物和氟树脂的负载量(相对于复合颗粒100质量份的量)通过以下的方法求出。

[0043] 用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)清洗负极材料,使氟树脂溶解,求出溶解前后的NMP的质量差作为氟树脂的质量。然后,用水清洗未溶解于NMP的残留物,使磺酸锂化合物溶解。通过ICP发射光谱分析等定量分析,求出溶解于水中的磺酸锂化合物的质量。

[0044] 在负极材料具备含有硅化合物相的复合颗粒的情况下,求出不溶解于水和NMP的剩余质量作为含有硅化合物相的复合颗粒的质量。

[0045] 在负极材料具备具有导电层的含有硅化合物相的复合颗粒的情况下,使用碳硫分析装置等对未溶解于水和NMP的剩余部分进行碳的定量分析。求出的碳量来自导电层的碳材料。将从未溶解于水和NMP的剩余的质量减去通过分析求出的碳的质量而得到的值作为含有硅化合物相的复合颗粒的质量而求出。

[0046] 使用上述求出的氟树脂的质量和复合颗粒的质量,通过(氟树脂的质量/复合颗粒的质量)×100求出氟树脂的负载量。

[0047] 使用上述求出的磺酸锂化合物的质量和复合颗粒的质量,通过(磺酸锂化合物的质量/复合颗粒的质量)×100求出磺酸锂化合物的负载量。

[0048] 覆盖层的厚度优选薄到实质上不影响复合颗粒的平均粒径的程度。从保护复合颗粒免受电解液影响的观点出发,覆盖层的厚度优选为1nm以上。从抑制电阻增大的观点出发,覆盖层的厚度优选为300nm以下。覆盖层的厚度可以小于后述的导电层的厚度。覆盖层的厚度可以通过使用电子显微镜的复合颗粒的截面观察来测量。电子显微镜使用扫描型电子显微镜(SEM)或TEM(透射型电子显微镜)。

[0049] (导电层)

[0050] 从提高导电性的观点出发,包含导电性碳材料的导电层可以介于复合颗粒与覆盖层之间。即,覆盖层可以以覆盖复合颗粒表面的导电层的方式形成。导电层的厚度优选薄至实质上不影响复合颗粒的平均粒径的程度。从确保导电性的观点出发,导电层的厚度优选为1nm以上。从抑制电阻增大的观点出发,覆盖层和导电层的合计厚度优选为300nm以下。导电层的厚度可以与覆盖层的情况同样地进行测量。

[0051] 导电层通过将导电性碳材料的原料与复合颗粒混合,将混合物烧成而使导电性碳材料的原料碳化来形成。作为导电性材料的原料,例如可以使用煤沥青或煤焦油沥青、石油沥青、酚醛树脂等。导电性碳材料的原料与复合颗粒的混合物的烧成例如在非活性气氛(例如氩、氮等气氛)中进行。烧成温度优选为450℃以上且1000℃以下。在上述温度范围的情况下,容易在结晶性低的硅酸盐相形成导电性高的导电层。烧成温度优选为550℃以上且900

℃以下,更优选为650℃以上且850℃以下。烧成时间例如为1小时以上且10小时以下。

[0052] (覆盖层的制作方法)

[0053] 覆盖层的制作方法例如包括如下工序:混合处理工序,将复合颗粒(或具有导电层的复合颗粒)与磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物的粉末以干式混合,得到混合物;以及热处理工序,接着对混合物进行热处理。复合颗粒在表面具有导电层时,隔着导电层在复合颗粒的表面形成覆盖层。

[0054] 通过混合处理工序,得到在复合颗粒表面附着有磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物的混合物的中间体(混合物)。基于干式的混合处理可以使用球磨法。磺酸锂化合物的添加量相对于复合颗粒100质量份可以为1质量份以上且6质量份以下。疏水性聚合物化合物的添加量相对于复合颗粒100质量份可以为1质量份以上且6质量份以下。

[0055] 在热处理工序中,中间体例如被加热到疏水性聚合物化合物的熔点以上的温度。通过热处理工序,混合物中的疏水性聚合物化合物液状化,以填埋复合颗粒与磺酸锂化合物的颗粒的间隙、以及磺酸锂化合物的颗粒彼此的间隙的方式浸透并扩散到复合颗粒以及磺酸锂化合物的颗粒的周围。由此,复合颗粒表面的磺酸锂化合物的保持性得以提高。这样一来,形成作为磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物的混合层的覆盖层。通过将热处理后的混合物破碎,得到具有覆盖层的复合颗粒。

[0056] 热处理优选在疏水性聚合物化合物的熔点以上且疏水性聚合物化合物的分解温度以下的温度下进行。在使用聚偏二氟乙烯(PVDF)作为疏水性聚合物化合物的情况下,热处理温度为PVDF的熔点(150℃~170℃)以上且分解温度(340℃)以下即可,例如优选为200℃~250℃。热处理在非活性气体气氛下进行即可。热处理时间例如为1小时~3小时左右即可。

[0057] 混合处理工序中添加的磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物的粒径分别优选小于复合颗粒的粒径。这种情况下,容易用磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物均匀地覆盖复合颗粒(覆盖层)的表面。磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物的平均粒径分别可以为1μm~100μm,也可以为1μm~10μm。

[0058] 在利用X射线光电子能谱法(XPS)对负极材料进行表面分析时,在覆盖层的表层部(包括最表面)观测到来自磺酸锂化合物的峰。该峰具体而言是结合能为165~170eV附近的、强度(c/s)为200~1000的峰。

[0059] 本公开的另一实施方式的二次电池用负极材料具备含硅颗粒和覆盖含硅颗粒的表面的至少一部分的覆盖层。含硅颗粒包含离子传导相和分散于离子传导相内的硅相。覆盖层包含磺酸锂化合物和非水溶性聚合物化合物。覆盖层是磺酸锂化合物与非水溶性聚合物化合物的混合层。

[0060] 在包含磺酸锂化合物和非水溶性聚合物化合物的覆盖层中,也能够得到与包含磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物的覆盖层的情况同样的效果。通过用包含磺酸锂化合物和非水溶性聚合物化合物的覆盖层覆盖复合颗粒的表面,可抑制副反应,可抑制由副反应导致的循环特性的降低。

[0061] (非水溶性聚合物化合物)

[0062] 非水溶性聚合物化合物例如在25℃的水100g中投入聚合物化合物1g并将水充分搅拌时溶解的聚合化合物小于0.02g(或0.01g以下)。

[0063] 作为非水溶性聚合物化合物,除了疏水性聚合物化合物(例如氟树脂)以外,还可以举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯等。

[0064] (复合颗粒)

[0065] 复合颗粒具有在离子传导相(基质)内分散有硅相的结构。伴随充放电时的硅相的膨胀和收缩的应力被离子传导相缓和,抑制复合颗粒的龟裂和破裂。因此,能够兼顾由含硅带来的高容量化和循环特性的提高。离子传导相可以包含硅化合物相(硅酸盐相和氧化硅相中的至少一者),也可以包含碳相。离子传导相可以由1个相构成,也可以由多个相构成。

[0066] 氧化硅相由Si和O的化合物构成。氧化硅相的主成分(例如95~100质量%)可以为二氧化硅。硅酸盐相由包含金属元素、硅(Si)和氧(O)的化合物构成。硅酸盐相优选至少包含硅酸锂。在这种情况下,锂离子容易进出硅酸盐相。需要说明的是,在氧化硅相和硅酸盐相中,从不可逆容量小的方面考虑,优选以硅酸盐相为主成分。在此,“主成分”是指占硅化合物相的总质量的50质量%以上的成分,也可以占70质量%以上的成分。离子传导相由硅化合物相构成,包含硅酸锂相作为主成分,也可以少量包含氧化硅相。

[0067] 复合颗粒可以是包含硅酸盐相和分散在硅酸盐相内的硅相的复合颗粒(含硅酸盐相的复合颗粒)。含硅酸盐相的复合颗粒例如可以如下得到:将硅酸盐与原料硅的混合物用球磨机等一边搅拌一边粉碎,进行微粒化后,将混合物在非活性气氛中进行热处理,将通过热处理得到的烧结物粉碎。

[0068] 硅酸盐相优选包含碱金属元素(长周期型周期表的氢以外的第一族元素)和长周期型周期表的第二族元素中的至少一者。碱金属元素包含锂(Li)、钾(K)、钠(Na)等。第二族元素包含镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)等。硅酸盐相可以进一步包含镧(La)等稀土元素、铝(Al)、硼(B)等其他元素。

[0069] 硅酸锂是包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)的硅酸盐。硅酸锂中的O相对于Si的原子比:O/Si例如超过2且小于4。O/Si比超过2且小于4(后述的式中的z为0＜z＜2)时,在硅酸盐相的稳定性、锂离子传导性方面有利。优选O/Si比超过2且小于3。硅酸锂中的Li相对于Si的原子比:Li/Si例如超过0且小于4。

[0070] 硅酸锂的组成可以由式:$Li_{2z}SiO_{2+z}$(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。满足z＝1/2的硅酸锂可以用$Li_2Si_2O_5$表示。

[0071] 分散于硅酸盐相内的微细的硅相(初次充电前)的平均粒径可以为500nm以下,可以为200nm以上,可以为50nm以下。通过将硅相这样适度地微细化,充放电时的体积变化变小,结构稳定性提高。另外,通过使硅相的膨胀收缩均匀化而抑制颗粒破裂,循环特性提高。硅相的平均粒径通过使用SEM或TEM观察负极材料的截面来测定。具体而言,将任意100个硅相的最大直径平均而求出。

[0072] 分散于硅酸盐相内的硅相为硅(Si)单质的颗粒状的相,由单独或多个微晶构成。硅相的微晶尺寸可以为5nm以上且50nm以下。在硅相的微晶尺寸为50nm以下的情况下,能够减小由伴随充放电的硅颗粒的膨胀收缩引起的体积变化量,进一步提高循环特性。硅相的微晶尺寸由X射线衍射(XRD)图谱的归属于Si(111)面的衍射峰的半值宽度通过谢乐公式算出。

[0073] 从高容量化和循环特性的提高的观点出发,硅相在含硅酸盐相的复合颗粒中所占的含有率可以为30质量%以上且90质量%以下,也可以为35质量%以上且75质量%以下。

[0074] 含硅酸盐相的复合颗粒的组成例如可以通过以下的分析法求出。

[0075] <EDX>

[0076] 从负极合剂层的反射电子图像的剖视图像中随机选出10个颗粒的最大直径为5μm以上的复合颗粒,分别利用能量色散型X射线(EDX)进行元素的映射分析。使用图像解析软件算出成为对象的元素的面积比例。观察倍率优选为2000～20000倍。对10个颗粒中所含的规定元素的面积比例的测定值进行平均。由得到的平均值算出成为对象的元素的含量。

[0077] 以下示出优选的截面SEM-EDX分析的测定条件。

[0078] <SEM-EDX测定条件>

[0079] 加工装置:JEOL制、SM-09010(Cross Section Polisher)

[0080] 加工条件:加速电压6kV

[0081] 电流值:140μA

[0082] 真空度:1×10^{-3}～2×10^{-3}Pa

[0083] 测定装置:电子显微镜HITACHI制SU-70

[0084] 分析时加速电压:10kV

[0085] 场:自由模式

[0086] 探针电流模式:Medium

[0087] 探针电流范围:High

[0088] 阳极Ap.:3

[0089] OBJ Ap.:2

[0090] 分析区域:1μm见方

[0091] 分析软件:EDAX Genesis

[0092] CPS:20500

[0093] Lsec:50

[0094] 时间常数:3.2

[0095] <AES>

[0096] 从负极合剂层的反射电子图像的剖视图像中随机选出10个颗粒的最大直径为5μm以上的复合颗粒,分别使用俄歇电子能谱(AES)分析装置(例如日本电子公司制、JAMP-9510F)进行元素的定性定量分析。测定条件例如设为加速电压10kV、束电流10nA、分析区域20μmφ即可。将10个颗粒中所含的规定的元素的含量平均而算出含量。

[0097] 需要说明的是,在充放电的过程中,通过非水电解质的分解等,在复合颗粒的表面形成覆膜。另外,如后所述,有时复合颗粒还具备覆盖复合颗粒的表面的导电层。因此,利用EDX或AES的映射分析以在测定范围内不包含薄的覆膜或导电层的方式,对从复合颗粒的截面的周端缘向内侧1μm的范围进行。通过映射分析,也能够确认复合颗粒的内部的碳材料的分布的状态。在循环末期,难以判别为非水电解质的分解产物,因此优选循环前或循环初期的样品的测定。

[0098] <ICP>

[0099] 将复合颗粒的试样在加热后的酸溶液(氢氟酸、硝酸和硫酸的混酸)中全部溶解,

过滤除去溶液残渣的碳。然后,利用电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP)对得到的滤液进行分析,测定各元素的光谱强度。接着,使用市售的元素的标准溶液制作标准曲线,算出复合颗粒中所含的各元素的含量。

[0100] 另外,硅酸盐相中所含的B、Na、K和Al的含量可以根据JIS R3105(1995)(硼硅酸盐玻璃的分析方法)进行定量分析。

[0101] 在含硅酸盐相的复合颗粒中存在硅酸盐相和硅相,但通过使用Si-NMR,能够将它们区别而定量。通过上述方法得到的Si含量为构成硅相的Si量与硅酸盐相中的Si量的合计。复合颗粒中所含的Si元素的量使用基于Si-NMR的定量分析的结果而分配于硅酸盐相、硅相。需要说明的是,定量所需的标准物质使用以规定比例包含Si含有率已知的硅酸盐相和硅相的混合物即可。

[0102] 以下示出优选的Si-NMR的测定条件。

[0103] <Si-NMR测定条件>

[0104] 测定装置:Varian公司制、固体核磁共振波谱测定装置(INOVA-400)

[0105] 探针:Varian 7mm CPMAS-2

[0106] MAS:4.2kHz

[0107] MAS速度:4kHz

[0108] 脉冲:DD(45°脉冲+信号取入时间1H去耦)

[0109] 重复时间:1200sec～3000sec

[0110] 观测宽度:100kHz

[0111] 观测中心:-100ppm附近

[0112] 信号取入时间:0.05sec

[0113] 累计次数:560

[0114] 试样量:207.6mg

[0115] 以下,对含硅酸盐相的复合颗粒的制造方法的一例进行详述。

[0116] 工序(i)(得到硅酸锂的工序)

[0117] 硅酸锂的原料使用以规定的比例包含含有Si的原料和Li原料的原料混合物。在原料混合物中,也可以根据需要含有其他元素M。将混合有规定量的上述原料的混合物熔解,使熔液通过金属辊而薄片化,制作硅酸锂。然后,在大气气氛中,在玻璃化转变温度以上且熔点以下的温度下通过热处理使薄片化的硅酸盐结晶化。需要说明的是,薄片化的硅酸盐也可以不结晶化而使用。另外,也可以不溶解混合了规定量的混合物,而在熔点以下的温度下烧成,通过固相反应制造硅酸盐。

[0118] Si原料可以使用氧化硅。Li原料例如可以使用碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、氢化锂等。它们可以单独使用,也可以组合使用2种以上。元素M的原料可以举出各元素的氧化物、氢氧化物、碳酸化合物、氢化物、硝酸盐、硫酸盐等。

[0119] 在硅酸锂内可残留未与Li原料反应的Si原料。残留的Si原料作为氧化硅的微细结晶分散在硅酸锂内。

[0120] 工序(ii)(得到硅酸盐复合颗粒的工序)

[0121] 接着,在硅酸锂中配合原料硅进行复合化。例如,经过以下的工序(a)～(c),制作复合颗粒。

[0122] 工序(a)

[0123] 首先,将原料硅的粉末和硅酸锂的粉末以例如20:80～95:5的质量比混合。原料硅使用平均粒径为数μm～数十μm左右的硅的粗颗粒即可。

[0124] 工序(b)

[0125] 接着,使用球磨机这样的粉碎装置,将原料硅与硅酸锂的混合物一边微粒化一边粉碎和复合化。此时,可以在混合物中添加有机溶剂,进行湿式粉碎。可以将规定量的有机溶剂在粉碎初期一次性投入粉碎容器,也可以在粉碎过程中将规定量的有机溶剂分多次间歇地投入粉碎容器。有机溶剂起到防止粉碎对象物附着于粉碎容器的内壁的作用。

[0126] 作为有机溶剂,可以使用醇、醚、脂肪酸、烷烃、环烷烃、硅酸酯、金属醇盐等。

[0127] 原料硅使用平均粒径为数μm～数十μm左右的硅的粗颗粒即可。对于最终得到的硅颗粒,优选按照由X射线衍射图案的归属于Si(111)面的衍射峰的半值宽度通过谢乐公式算出的微晶尺寸为5nm以上且50nm以下的方式进行控制。

[0128] 需要说明的是,也可以将原料硅和硅酸锂分别进行微粒化后进行混合。另外,也可以不使用粉碎装置而制作硅纳米颗粒和非晶质的硅酸锂纳米颗粒,并将它们混合。纳米颗粒的制作可以使用气相法(例如等离子体法)、液相法(例如液相还原法)等公知的方法。

[0129] 工序(c)

[0130] 接着,一边通过热压等对粉碎物施加压力一边进行烧成,得到烧结体。烧成例如在非活性气氛(例如氩、氮等气氛)中进行。烧成温度优选为450℃以上且1000℃以下。在上述温度范围的情况下,容易使微小的硅颗粒分散在结晶性低的硅酸盐相内。在烧结时,硅酸锂软化,以填埋硅颗粒间的间隙的方式流动。其结果,能够得到以硅酸盐相为海部、以硅颗粒为岛部的致密的块状的烧结体。烧成温度优选为550℃以上且900℃以下,更优选为650℃以上且850℃以下。烧成时间例如为1小时以上且10小时以下。

[0131] 如果将得到的烧结体粉碎,则得到硅酸盐复合颗粒。通过适当选择粉碎条件,能够得到规定的平均粒径的硅酸盐复合颗粒。

[0132] 通过工序(i)和工序(ii),得到以硅酸盐相作为基质、具有分散在基质中的硅相的复合颗粒。

[0133] 复合颗粒可以是包含氧化硅相和分散在氧化硅相内的硅相的复合颗粒(含氧化硅相的复合颗粒)。含氧化硅相的复合颗粒例如由SiO_X($0.5 \leq X < 1.6$)的式子表示。含氧化硅相的复合颗粒例如通过对一氧化硅进行热处理,利用歧化反应分离成氧化硅相和微细的硅相而得到。

[0134] 复合颗粒可以是包含碳相和分散在碳相中的硅相的复合颗粒(含碳相的复合颗粒)。含碳相的复合颗粒例如可以如下得到:将碳源与原料硅的混合物用球磨机等一边搅拌一边粉碎,进行微粒化后,将混合物在非活性气氛中进行热处理,将通过热处理得到的烧结物粉碎。碳源例如使用羧甲基纤维素(CMC)等糖类、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂等。

[0135] 碳相具有导电性,因此在含碳相的复合颗粒中,即使在复合颗粒的周围形成空隙,也容易维持复合颗粒与其周围的接点。其结果,容易抑制因反复进行充放电循环而导致的容量降低。碳相可以由无定形碳(即非定形碳)构成。无定形碳可以是硬碳、软碳或其它碳。无定形碳(非定形碳)通常是指通过X射线衍射法测定的(002)面的平均晶面间距d002超过0.34nm的碳材料。

[0136] 从高容量化及循环特性的提高的观点考虑,硅相在含碳相的复合颗粒中所占的含有率可以为30质量%以上且80质量%以下,也可以为40质量%以上且70质量%以下。

[0137] 复合颗粒的平均粒径例如为1μm以上且25μm以下,也可以为4μm以上且15μm以下。在上述范围时,容易得到良好的电池性能。需要说明的是,本说明书中,平均粒径是指在利用激光衍射散射法测定的粒度分布中体积累积值为50%的粒径(体积平均粒径)。测定装置例如可以使用株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。

[0138] 图1示意性地示出负极材料20的截面。

[0139] 负极材料20具备复合颗粒23(母颗粒)和覆盖复合颗粒23的表面的覆盖层26。复合颗粒23具备离子传导相21和分散在离子传导相21内的硅相(硅颗粒)22。复合颗粒23具有在离子传导相21的基质中分散有微细的硅相22的海岛结构。覆盖层26包含磺酸锂化合物和疏水性聚合物化合物。负极材料除了复合颗粒和覆盖层以外,还可以包含其他要素。例如,导电层可以介于复合颗粒与覆盖层之间。

[0140] 本公开的实施方式的二次电池具备正极、负极和非水电解质。负极包含上述的二次电池用负极材料。以下,对二次电池的负极等进行说明。

[0141] [负极]

[0142] 负极例如具备负极集电体和负载于负极集电体的表面的负极合剂层。负极合剂层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使其干燥而形成。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。

[0143] 负极合剂包含上述的负极材料作为必须成分,可以包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。复合颗粒中的硅颗粒能够吸储大量的锂离子,因此有助于负极的高容量化。

[0144] 负极活性物质可以进一步包含电化学地吸储和释放锂离子的其他活性物质材料。作为其他活性物质材料,例如优选碳系活性物质。复合颗粒伴随充放电而体积膨胀收缩,因此若其在负极活性物质中所占的比率变大,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,通过并用复合颗粒和碳系活性物质,能够对负极赋予硅相的高容量,并且实现优异的循环特性。复合颗粒在复合颗粒和碳系活性物质的合计中所占的比例例如优选为0.5~15质量%,更优选为1~5质量%。由此,容易兼顾高容量化和循环特性的提高。

[0145] 作为碳系活性物质,例如可例示石墨、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,例如包括天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等。碳系活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0146] 作为负极集电体,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、孔状体、冲孔片等)。作为负极集电体的材质,可以例示不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。负极集电体的厚度没有特别限定,从负极的强度与轻量化的平衡的观点出发,优选为1~50μm,更优选为5~20μm。

[0147] 粘结剂可以例示氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、乙烯基树脂、苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)、聚丙烯酸及其衍生物等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为导电剂,可以例示炭黑、导电性纤维、氟化碳、有机导电性材料等。它们可

以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。作为增稠剂,可举出羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇等。它们可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0148] 作为分散介质,可以例示水、醇、醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、或它们的混合溶剂等。

[0149] [正极]

[0150] 正极例如具备正极集电体和负载于正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层可以通过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使其干燥而形成。可以根据需要对干燥后的涂膜进行压延。正极合剂层可以形成于正极集电体的一个表面,也可以形成于两个表面。

[0151] 正极合剂包含正极活性物质作为必须成分,可以包含粘结剂、导电剂等作为任意成分。

[0152] 作为正极活性物质,可以使用锂复合金属氧化物。作为锂复合金属氧化物,例如可列举出Li_aCoO_2、Li_aNiO_2、Li_aMnO_2、$Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$、$Li_aCo_bM_{1-b}O_c$、$Li_aNi_{1-b}M_bO_c$、$Li_aMn_2O_4$、$Li_aMn_{2-b}M_bO_4$、$LiMePO_4$、Li_2MePO_4F。在此,M为选自由Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B组成的组中的至少一种。Me至少包含过渡元素(例如包含选自由Mn、Fe、Co、Ni组成的组中的至少一种)。在此,$0\leq a\leq 1.2$、$0\leq b\leq 0.9$、$2.0\leq c\leq 2.3$。需要说明的是,表示锂的摩尔比的a值根据充放电而增减。

[0153] 作为粘结剂和导电剂,可以使用与对负极例示的物质同样的物质。作为导电剂,可以使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0154] 正极集电体的形状和厚度可以分别从基于负极集电体的形状和范围中选择。作为正极集电体的材质,例如可以例示不锈钢、铝、铝合金、钛等。

[0155] [非水电解质]

[0156] 非水电解质包含非水溶剂和溶解于非水溶剂的锂盐。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。

[0157] 作为非水溶剂,例如可以使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯等。作为环状碳酸酯,可列举出碳酸亚丙酯(PC)和碳酸亚乙酯(EC)等。作为链状碳酸酯,可列举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯,可列举出γ-丁内酯(GBL)、γ-戊内酯(GVL)等。非水溶剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0158] 作为锂盐,例如可以使用含氯酸的锂盐($LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$等)、含氟酸的锂盐($LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$等)、含氟酰亚胺的锂盐($LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等)、卤化锂(LiCl、LiBr、LiI等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0159] [分隔件]

[0160] 通常,优选在正极与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、机织布、非织造布等。作为分隔件的材质,例如可以使用聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0161] 作为二次电池的结构的一例,可举出将使正极和负极隔着分隔件卷绕而构成的电极组与非水电解质收纳于外装体的结构。或者,代替卷绕型的电极组,也可以应用正极和负极隔着分隔件层叠而构成的层叠型的电极组等其他形态的电极组。二次电池可以为例如圆

筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等任意形态。

[0162] 以下,作为本公开涉及的二次电池的一例,参照图2对方形的非水电解质二次电池的结构进行说明。图2是将本公开的一个实施方式涉及的二次电池的一部分切除后的概略立体图。

[0163] 电池具备有底方形的电池壳体4、收容于电池壳体4内的电极组1及非水电解质(未图示)。电极组1具有长带状的负极、长带状的正极和介于它们之间且防止直接接触的分隔件。电极组1通过将负极、正极和分隔件以平板状的卷芯为中心卷绕,并拔出卷芯而形成。

[0164] 负极引线3的一端通过焊接等安装于负极集电体。负极引线3的另一端经由树脂制的绝缘板(未图示)与设置于封口板5的负极端子6电连接。负极端子6通过树脂制的垫片7与封口板5绝缘。正极引线2的一端通过焊接等安装于正极集电体。正极引线2的另一端经由绝缘板与封口板5的背面连接。即,正极引线2与兼作正极端子的电池壳体4电连接。绝缘板将电极组1与封口板5隔离,并且将负极引线3与电池壳体4隔离。封口板5的周缘与电池壳体4的开口端部嵌合,嵌合部被激光焊接。这样,电池壳体4的开口部被封口板5封口。设置于封口板5的非水电解质的注入孔由密封栓8堵塞。

[0165] [实施例]

[0166] 以下,对本公开的实施例进行具体说明,但本公开并不限定于以下的实施例。

[0167] 《实施例1～实施例3》

[0168] (复合颗粒的制备)

[0169] 将作为Li原料的碳酸锂(Li_2CO_3)和作为Si原料的二氧化硅(SiO_2)以原子比:Si/Li成为1.05的比率的方式混合,得到混合物。将混合物在非活性气体气氛中以800℃烧成10小时,得到硅酸锂($Li_2Si_2O_5$)。将得到的硅酸锂粉碎成平均粒径10μm。

[0170] 将粉碎的硅酸锂和原料硅(3N,平均粒径10μm)以40:60的质量比混合。将混合物填充到行星球磨机(Fritsch公司制、P-5)的罐(SUS制、容积:500mL)中。接着,在罐中放入24个SUS制球(直径20mm),盖上盖子,在非活性气氛中以200rpm对混合物进行50小时粉碎处理。

[0171] 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,在利用热压机施加压力的状态下,在600℃下烧成4小时,得到混合物的烧结体。将得到的混合物的烧结体粉碎,通过40μm的网,得到复合颗粒(含硅酸盐相的复合颗粒)。然后,使用筛,得到平均粒径10μm的复合颗粒。

[0172] 硅相的微晶尺寸为15nm。硅相为颗粒状,硅相的平均粒径为20nm。硅酸盐相的主成分为$Li_2Si_2O_5$,硅相在含硅酸盐相的复合颗粒中所占的含有率为60质量%。

[0173] (导电层的形成)

[0174] 然后,将复合颗粒100质量份与煤焦油沥青3质量份混合,将混合物在非活性气氛中以800℃进行烧成,用导电性碳覆盖复合颗粒的表面。这样,在复合颗粒的表面形成导电层。导电层的覆盖量相对于复合颗粒和导电层的合计为3质量%。

[0175] (负极材料的制作:在复合颗粒表面形成覆盖层)

[0176] (干式混合处理工序)

[0177] 在具有导电层的复合颗粒中加入甲磺酸锂(MSL)和聚偏二氟乙烯(PVDF)的粉末,进行干式混合处理,使MSL和PVDF附着于具有导电层的复合颗粒的表面,得到中间体。MSL和PVDF的添加量相对于复合颗粒100质量份为表1所示的值。干式混合处理通过球磨机法进

行,装置使用SEIWA技研公司制的摇摆磨机。干式混合处理使用氧化锆球(直径3mm),在常温(25℃)的气氛温度下进行30分钟。

[0178] (热处理工序)

[0179] 接着,将得到的中间体在非活性气氛中以250℃进行2小时热处理,使附着于复合颗粒的表面的PVDF液状化,提高MSL在复合颗粒表面的保持性。这样,在具有导电层的复合颗粒的表面形成覆盖层(MSL和PVDF的混合层),得到负极材料。

[0180] (负极的制作)

[0181] 将石墨与具有导电层和覆盖层的复合颗粒(负极材料)以90:10的质量比混合,将其用作负极活性物质。在负极活性物质97.5质量份中加入羧甲基纤维素(CMC)1质量份和苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)1.5质量份,进一步加入规定量的水,制备负极浆料。

[0182] 在作为负极集电体的铜箔的两面涂布负极浆料,将涂膜干燥,压延后,裁切成规定的尺寸,得到在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。此时,在负极的一部分设置负极集电体露出部。

[0183] (正极的制作)

[0184] 在正极活性物质95质量份中加入乙炔黑2.5质量份和聚偏二氟乙烯2.5质量份,进一步加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极浆料。正极活性物质使用$LiNi_{0.88}Co_{0.09}Al_{0.03}O_2$所示的锂过渡金属复合氧化物。

[0185] 在作为正极集电体的铝箔的两面涂布正极浆料,将涂膜干燥,压延后,裁切成规定的尺寸,得到在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。此时,在正极的一部分设置正极集电体露出部。

[0186] (非水电解质的制备)

[0187] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)以20:5:75的体积比混合,得到混合溶剂。在混合溶剂中以1摩尔/升的浓度溶解六氟磷酸锂,制备非水电解质。

[0188] (二次电池的制作)

[0189] 在正极的正极集电体露出部安装铝制的正极引线,在负极的负极集电体露出部安装镍制的负极引线。隔着聚烯烃制的分隔件将正极和负极卷绕成螺旋状后,在径向上进行压制,制作扁平状的卷绕型电极体。将该电极体收纳于由铝层压片构成的外装体内,注入非水电解质后,将外装体的开口部密封,得到评价用的二次电池。需要说明的是,表1中,A1~A3为实施例1~3的二次电池。

[0190] 《比较例1》

[0191] 不在具有导电层的复合颗粒的表面形成覆盖层,除此以外,与实施例1的二次电池A1同样地得到二次电池B1。

[0192] 《比较例2》

[0193] 在干式混合处理工序中,不添加PVDF,除此以外,与实施例1的二次电池A1同样地操作,得到二次电池B2。

[0194] 《比较例3》

[0195] 在干式混合处理工序中,不添加MSL,除此以外,与实施例1的二次电池A1同样地操作,得到二次电池B3。

[0196] [评价]

[0197] 对上述得到的二次电池A1～A3、B1～B3进行以下的评价。

[0198] (初始的放电容量、初次副反应量)

[0199] 在25℃的环境下,以0.3C的电流进行恒流充电直至电压成为4.2V后,以4.2V的电压进行恒压充电直至电流成为0.02C。然后,以0.5C的电流放电至电压达到2.5V。求出此时的初始的充电容量和放电容量。需要说明的是,充放电的容量作为每1g复合颗粒的容量求出。

[0200] 使用得到的充电容量和放电容量,通过下述式求出初次充放电效率E(%)。

[0201] 初次充放电效率E＝(放电容量/充电容量)×100

[0202] 使用得到的初次充放电效率E,通过下述式求出初次副反应量。需要说明的是,式中的E0为比较例1的二次电池B1的初次充放电效率。

[0203] 初次副反应量＝{(100-E)/(100-E0)}×100

[0204] (循环劣化率)

[0205] 在25℃的环境下,以0.3C的电流进行恒流充电直至电压成为4.2V后,以4.2V的电压进行恒压充电直至电流成为0.02C。然后,以0.5C的电流放电至电压达到2.5V。将该充放电作为1个循环,进行100个循环。

[0206] 使用第1次循环的放电容量C1和第100次循环的放电容量C2,通过下述式求出放电容量维持率R(%)。

[0207] 放电容量维持率R＝(放电容量C2/放电容量C1)×100

[0208] 使用得到的放电容量维持率R,通过下述式求出循环劣化率。需要说明的是,式中的R0为比较例1的二次电池B1的放电容量保持率。

[0209] 循环劣化率＝{(100-R)/(100-R0)}×100

[0210] 将评价结果示于表1。表1中,初始容量表示为将比较例1的二次电池B1的初始容量设为100时的相对值(指数)。

[0211] [表1]

[0212]

二次电池	离子传导相	覆盖层		初始放电容量	初次副反应量	循环劣化率
		MSL添加量(质量份)	PVDF添加量(质量份)			
A1	硅酸盐相	6	2	99.4	91.3	89.2
A2		4	2	95.9	93.2	89.3
A3		2	2	94.0	93.2	94.5
B1		0	0	100	100	100
B2		0	2	93.6	99.4	99.9
B3		2	0	94.5	99.7	98.5

[0213] 二次电池A1～A3中,初始容量高,初次副反应量和循环劣化率小。二次电池A1～A3中,得到了比二次电池B1～B3优异的循环特性。

[0214] 电池B2和电池B3中,相对于电池B1的循环劣化率的减少极小。另一方面,在电池A3中,相对于电池B1,循环劣化率大幅减少。对二次电池A1～A3中使用的负极材料进行XPS分析,结果在覆盖层的表层部(包含最表面)观测到来自磺酸锂化合物的峰。

[0215] 《实施例4～6、比较例4～6》

[0216] 复合颗粒使用含碳相的复合颗粒。含碳相的复合颗粒如下制作。

[0217] 将碳源的煤沥青(JFE Chemical株式会社制、MCP250)和原料硅(3N、平均粒径10μm)以50:50的质量比混合。将混合物填充到行星球磨机(Fritsch公司制、P-5)的罐(SUS制、容积:500mL)中,在罐中放入24个SUS制球(直径20mm),盖上盖子,在非活性气氛中以200rpm对混合物进行50小时粉碎处理,得到硅相与碳源的复合物。

[0218] 接着,将硅相与碳源的复合物在非活性气体气氛中进行烧成,使碳源碳化,得到在含有无定形碳的碳相内分散有硅相的烧结物。然后,使用喷射磨将烧结物粉碎,得到平均粒径10μm的含碳相的复合颗粒。

[0219] 硅相的微晶尺寸为15nm。硅相为颗粒状,硅相的平均粒径为20nm。硅相在含碳相的复合颗粒中所占的含有率为60质量%。

[0220] 在含碳相的复合颗粒的表面未形成导电层。在负极材料的制作工序中,使用含碳相的复合颗粒代替具有导电层的含硅酸盐相复合颗粒,除此以外,与实施例1~3的二次电池A1~A3同样地操作,分别得到实施例4~6的二次电池A4~A6。另外,除了上述以外,与比较例1~3的二次电池B1~B3同样地分别制作比较例4~6的二次电池B4~B6。

[0221] 对于上述得到的二次电池A4~A6、B4~B6,与上述同样地进行评价。需要说明的是,初次副反应量的计算式的E0和循环劣化率的计算式的R0分别为比较例4的二次电池B4的初次充放电效率和放电容量维持率。

[0222] 将评价结果示于表2。表2中,初始容量表示为将比较例4的二次电池B4的初始容量的值设为100时的相对值(指数)。

[0223] [表2]

[0224]

二次电池	离子传导相	覆盖层		初始放电容量	初次副反应量	循环劣化率
		MSL添加量(质量份)	PVDF添加量(质量份)			
A4	碳相	6	2	99.8	89.6	81.6
A5		4	2	98.3	91.6	92.4
A6		2	2	98.8	97.4	97.5
B4		0	0	100	100	100
B5		0	2	93.8	99.1	99.7
B6		2	0	94.2	99.5	98.6

[0225] 二次电池A4~A6中,初始容量高,初次副反应量和循环劣化率小。二次电池A4~A6中,得到了比二次电池B4~B6优异的循环特性。

[0226] 在电池B5和电池B6中,相对于电池B4的循环劣化率的减少极小。另一方面,电池A6与电池B5和电池B6相比,对电池B4的初次副反应量和循环劣化率的减少幅度增大。对二次电池A4~A6中使用的负极材料进行XPS分析,结果在覆盖层的表层部(包含最表面)观测到来自磺酸锂化合物的峰。

[0227] 产业上的可利用性

[0228] 本发明的非水电解质二次电池对于移动体通信设备、便携电子设备等的主电源是有用的。

[0229] 关于目前的优选实施方式对本发明进行了说明,但不应限定性地解释这样的公

开。通过阅读上述公开内容,各种变形和改变对于属于本发明的技术领域的本领域技术人员来说是显而易见的。因此,所附的权利要求书应被解释为在不脱离本发明的真正的精神以及范围的情况下包含所有的变形以及改变。

[0230] 附图标记说明

[0231] 1:电极组、2:正极引线、3:负极引线、4:电池壳体、5:封口板、6:负极端子、7:垫片、8:密封栓、20:负极材料、21:离子传导相、22:硅相、23:复合颗粒、26:覆盖层

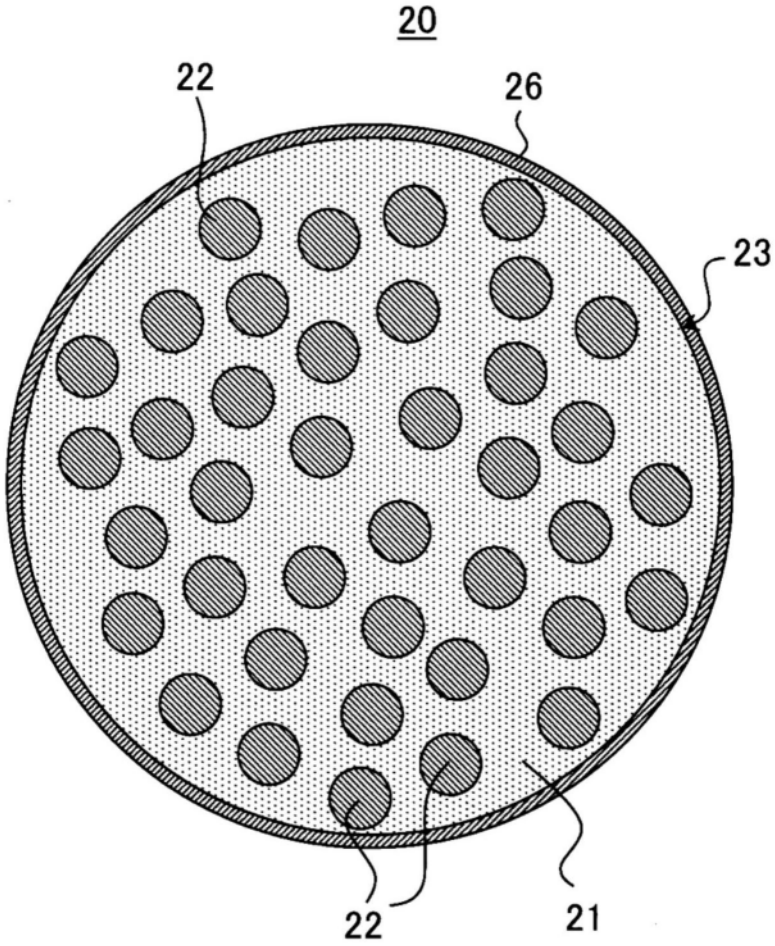


图1

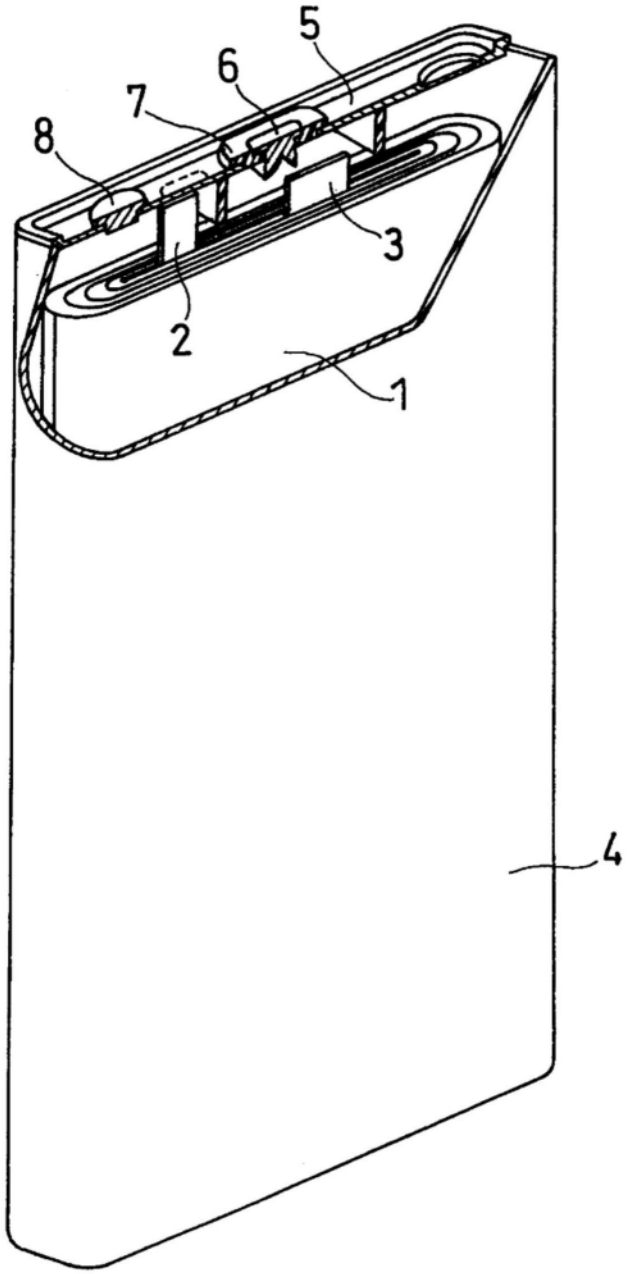


图2