



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118974965 A

(43) 申请公布日 2024. 11. 15

(21) 申请号 202380029789.0

(22) 申请日 2023.03.08

(30) 优先权数据

2022-050391 2022.03.25 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/008861 2023.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/181949 JA 2023.09.28

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 白根隆行 小西淳之 铃木扩哲

(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 4/133 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/485 (2006.01)

H01M 4/587 (2006.01)

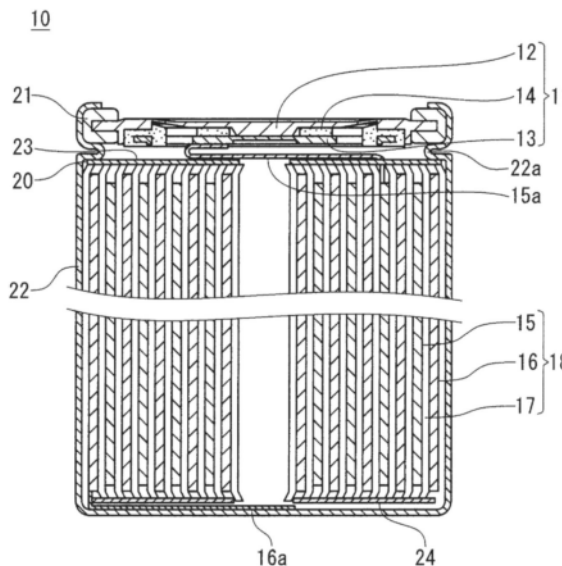
权利要求书1页 说明书12页 附图6页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池用负极及非水电解质二次电池

(57) 摘要

一种非水电解质二次电池用负极,负极具有包含负极活性物质的负极合剂层,负极活性物质包含含有硅的第1材料、和具有比硅高的与Li的反应电位的第2材料,负极合剂层中的硅的含有率Cs为10质量%以上。



1. 一种非水电解质二次电池用负极,其中,
所述负极具有包含负极活性物质的负极合剂层,
所述负极活性物质包含含有硅的第1材料、和具有比硅高的与Li的反应电位的第2材料,
所述负极合剂层中的所述硅的含有率Cs为10质量%以上。
2. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极,其中,所述负极合剂层中的所述第1材料的含有率C1大于所述负极合剂层中的所述第2材料的含有率C2。
3. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池用负极,其中,所述负极合剂层中的所述硅的含有率Cs大于所述负极合剂层中的所述第2材料的含有率C2。
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负极,其中,所述负极合剂层中的所述第2材料的含有率C2为0.5质量%以上。
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负极,其中,所述第2材料包含锂钛复合氧化物。
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用负极,其中,所述第1材料包含所述硅的相、和分散有所述硅的相的基体相,
所述基体相包含选自由氧化硅相及碳相组成的组中的至少1种。
7. 根据权利要求6所述的非水电解质二次电池用负极,其中,所述氧化硅相包含硅酸锂。
8. 根据权利要求6或7所述的非水电解质二次电池用负极,其中,分散有所述硅的相的所述基体相中进一步分散有所述第2材料。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的非水电解质二次电池用负极,其中,所述负极活性物质进一步包含碳质颗粒。
10. 一种非水电解质二次电池,其具备正极、权利要求1所述的负极、配置于所述正极与所述负极之间的分隔件、以及非水电解质。

非水电解质二次电池用负极及非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明主要涉及非水电解质二次电池用负极。

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,因此作为小型家用用途、电力储存装置及电动汽车的电源备受期待。追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,与锂合金化的含硅材料的利用备受期待。

[0003] 例如,专利文献1提出了在准备由包含硅原子的材料形成的基材颗粒,在基材颗粒的表面形成碳覆膜从而制成覆盖颗粒的锂离子二次电池用负极材料的制造方法中,作为基材颗粒,使用硅颗粒、具有硅微粒分散于硅系化合物中的复合结构的颗粒、通式 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$)所示的氧化硅颗粒或它们的混合物。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2016-91649号公报

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 为了使非水电解质二次电池高容量化,提高负极中的硅的含有率是有效的。但是,提高硅的含有率时,有时负极的极化会增大,充电时的负极电位(闭路电位)会低于锂金属的电位。此时,会比预期要早地达到充电终止电压,正极的电位无法充分升高,容量的利用率下降。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 本发明一方面涉及非水电解质二次电池用负极。涉及如下非水电解质二次电池用负极:所述负极具有包含负极活性物质的负极合剂层,所述负极活性物质包含含有硅的第1材料、和具有比硅高的与Li的反应电位的第2材料,所述负极合剂层中的所述硅的含有率Cs为10质量%以上。

[0011] 本发明另一方面涉及一种非水电解质二次电池,其具备正极、上述的负极、配置于所述正极与所述负极之间的分隔件、以及非水电解质。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本发明,能够抑制负极的闭路电位的下降,因此能够使比预期要早地达到充电终止电压的现象不易发生。

[0014] 本发明的新特征记载于所附的权利要求书中,但应该与本发明的其它目的和特征一起,比照着附图并根据以下的详细说明来充分地理解本发明的构成和内容这两者。

附图说明

[0015] 图1为本发明的一实施方式的非水电解质二次电池的纵截面图。

- [0016] 图2A为示出使用不包含第2材料的负极的参考例R1的电池的充电曲线的图。
- [0017] 图2B为示出用锂金属代替R1的负极的参考例R2的电池的充电曲线的图。
- [0018] 图3A为示出石墨的极化行为的图。
- [0019] 图3B为示出包含硅的第1材料的极化行为的图。
- [0020] 图3C为示出包含硅的第1材料的极化行为的图。
- [0021] 图3D为示出包含硅的第1材料的极化行为的图。
- [0022] 图3E为示出包含硅的第1材料的极化行为的图。
- [0023] 图3F为示出包含硅的第1材料的极化行为的图。
- [0024] 图4为示出包含第1材料和第2材料的负极的充电曲线的图。
- [0025] 图5为图4的充电末期的曲线的放大图。
- [0026] 图6为示出负极的闭路电位达到锂金属的电位时的试验电池单元的SOC与负极合剂层中的第2材料的含有率的关系的图。

具体实施方式

[0027] 下面,对本发明的实施方式进行举例说明,但本发明不限于以下说明的例子。以下说明中有时会列举具体的数值、材料等,但只要能够得到本发明的效果,也可以应用其它数值、材料等。需要说明的是,本发明中,除特征性部分以外的构成要素也可以应用公知的非水电解质二次电池及其负极的构成要素。本说明书中,“数值A~数值B的范围”的情况下,该范围包括数值A及数值B。列举多种材料的情况下,可以从中选择1种单独使用,也可以组合使用2种以上。另外,本发明包括从所附的权利要求书记载的多个权利要求中任意选择的2个以上权利要求所述的内容的组合。即,只要不产生技术上的矛盾,可以将所附的权利要求书记载的多个权利要求中任意选择的2个以上权利要求所述的内容进行组合。

[0028] 下面,作为非水电解质二次电池的一个例子,主要对锂离子二次电池进行说明,但本发明的非水电解质二次电池广泛地包括具备液体、凝胶或固体的非水电解质的二次电池,只要不与发明的主旨发生矛盾即可。例如,本发明也可应用于全固态二次电池等。

[0029] 非水电解质二次电池通常具备电极组、非水电解质、以及收纳电极组和非水电解质的电池壳体。电极组具备正极、负极、以及配置于正极与负极之间的分隔件。

[0030] 本实施方式的负极具有包含负极活性物质的负极合剂层。负极合剂层例如设置于片状的负极集电体的表面。负极合剂层由包含负极活性物质作为主要成分的负极合剂构成,因此也可以称为负极活性物质层。负极合剂为以负极活性物质为主要成分的混合物,作为任选成分可以包含粘结剂、导电剂等。

[0031] 负极活性物质至少包含第1材料和第2材料。第1材料及第2材料均为通过法拉第反应而显现出容量的活性材料。即,第1材料及第2材料为随着电池反应进行锂离子的吸藏和释放(或嵌入和脱嵌)的活性材料。不过,不需要第1材料整体为活性材料,只要第1材料的至少一部分由活性材料构成即可。另外,不需要第2材料整体为活性材料,只要第2材料的至少一部分由活性材料构成即可。此处,第1材料包含与Li反应从而合金化的硅即可。硅的表面可以被氧化,例如可以具有自然氧化覆膜。第2材料包含具有比硅高的与Li的反应电位的活性材料即可。

[0032] 将第1材料和第2材料进行对比,相较于第1材料,第2材料的与Li的反应电位高。通

过使第1材料和第2材料混合存在于负极合剂层内,负极电位变为至少受到了第1材料的电位和第2材料的电位的影响的混合电位。这样的混合电位比第1材料的电位高。其结果,即使负极合剂层中的第1材料的含有率(换言之,硅的含有率)大幅提高的情况下,在充电过程中,负极电位也不易达到锂金属的电位。因此,能够使电池电压达到充电终止电压时的正极电位充分上升,容量的利用率提高。

[0033] 负极合剂层中的第1材料的含有率大幅提高的情况下会显现出负极电位较早地过度降低从而比预期要早地达到充电终止电压的现象。具体而言,负极合剂层中的硅的含有率 C_s 为10质量%以上时,会显现该现象。以往已投入使用的电池中,由于负极合剂层中的硅的含有率 C_s 小,因此未显现出该现象。

[0034] 另一方面,为了实现非水电解质二次电池的进一步的高容量化,使负极合剂层中的硅的含有率 C_s 为10质量%以上是有效的,期望使其为12质量%以上,进一步期望使其为20质量%以上。此时,发现在提高电池电压达到充电终止电压时的正极电位方面,使用第2材料提高负极的平均电位是有效的。

[0035] 需要说明的是,充电终止电压对应于充满电状态的电池的电压(闭路电压)。另一方面,放电终止电压对应于完全放电状态的电池的电压(闭路电压)。对放电深度(DOD)100%的完全放电状态的电池进行充电直至变为充电状态(SOC:充电深度)100%的充满电状态(DOD=0%)时的充电电量相当于额定容量。非水电解质二次电池的充放电由规定的控制电路控制。该控制电路以达到预先设定的充电终止电压(例如4.2V)时停止充电的方式进行控制。负极的极化越增大,电池电压越容易上升,因此容易在充到足够的电量前较早地达到充电终止电压。根据本发明,能够抑制该现象。

[0036] 第2材料为不包含有助于充放电的硅的材料,不会像包含硅(或硅相)的第1材料那样有助于负极的高容量化。因此,第2材料优选以不损害由第1材料带来的高容量化的效果的量进行使用。从提高高容量化的效果的观点出发,优选负极合剂层中的第1材料的含有率 C_1 大于负极合剂层中的第2材料的含有率 C_2 。具体而言,含有率 C_2 可以为含有率 C_1 的0.5倍以下($C_2/C_1 \leq 0.5$)。

[0037] 可以使负极合剂层中的硅的含有率 C_s 大于含有率 C_2 。具体而言,含有率 C_s 可以为含有率 C_2 的1.5倍以上($C_s/C_2 \geq 1.5$),也可以为2倍以上($C_s/C_2 \geq 2$)。硅相的含有率 C_s 越大,越有利于高容量化。另一方面,从抑制负极的极化的同时抑制由硅相的膨胀和收缩导致的负极的劣化的观点出发,可以将硅的含有率 C_s 限制在30质量%以下。

[0038] 负极合剂层中的第2材料的含有率 C_2 没有特别限定,负极合剂层中包含些许第2材料,即可由此形成混合电位,可得到抑制充电时的负极电位的下降的效果。另一方面,含有率 C_2 越大,抑制充电时的负极电位的下降的效果越大。从得到更显著的效果的观点出发,含有率 C_2 优选0.5质量%以上,可以为3质量%以上,也可以为5质量%以上或10质量%以上。另一方面,第2材料不会如第1材料那样有助于高容量化,因此含有率 C_2 例如可以为15质量%以下,也可以为10质量%以下。

[0039] 第1材料包含硅即可,可以实际上仅由硅(或硅相)构成,也可以为包含除硅以外的材料的复合颗粒。第1材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0040] 第1材料可以为包含硅相、和分散有硅相的基体相的复合颗粒。基体相由具有锂离子传导性的材料构成即可。基体相例如包含选自由氧化硅相及碳相组成的组中的至少1种。

[0041] 氧化硅相包含Si和O,也可以进一步包含除Si及O以外的第3元素。氧化硅相可以由 SiO_2 构成,可以由硅酸锂构成,也可以由这两者构成。

[0042] 作为第1材料的复合颗粒(包含硅相、和分散有硅相的基体相的复合颗粒)例如可以为以下(a)~(c)中的任一形态。

[0043] (a) 包含硅相、和分散有硅相的二氧化硅(SiO_2)相的第1复合颗粒。

[0044] (b) 包含硅相、和分散有硅相的硅酸锂相的第2复合颗粒。

[0045] (c) 包含硅相、和分散有硅相的碳相的第3复合颗粒。

[0046] 第1、第2及第3复合颗粒均可以在包含分散于基体相的硅相的同时,包含分散于基体相的第2材料。即,第1材料和第2材料可以复合形成任一种复合颗粒。此时,可以理解为第1材料仅由硅相构成,第1材料整体可视为活性材料(硅相)。

[0047] 负极合剂层例如可以为以下(A)~(C)中的任一形态。

[0048] (A) 包含第1材料的颗粒与第2材料的颗粒的混合物的负极合剂层。

[0049] (B) 包含第1材料及第2材料复合成颗粒状的复合颗粒(例如前文所述的第1、第2以及第3复合颗粒)的负极合剂层。

[0050] (C) 包含第1材料和第2材料复合成颗粒状的复合颗粒(例如前文所述的第1、第2及第3复合颗粒)与除该复合颗粒以外的第3材料的颗粒(例如石墨、难石墨化碳、易石墨化碳等碳质颗粒)的混合物的负极合剂层。

[0051] 第1材料中,第1复合颗粒(包含二氧化硅(SiO_2)相和分散于二氧化硅(SiO_2)相的硅相)在稳定性高并且体积变化也小这点上是优异的。可以认为高稳定性是因为分散于二氧化硅相的硅相(或硅颗粒)的粒径小,不易进行深度充电。二氧化硅相由于能够不可逆地捕捉锂离子的位点较多,因此在第1材料中存在不可逆容量增大的倾向,但相应地结构稳定性高,容易抑制体积变化。

[0052] 第1复合颗粒例如可以通过在非氧化性气氛中,加热原料硅氧化物,进行歧化反应来合成。歧化反应中,能够在二氧化硅相中均匀地生成硅微粒。通过歧化反应生成的硅微粒的平均粒径例如小于100nm,可以为5nm~50nm。第1复合颗粒的基体相的例如95~100质量%可以由二氧化硅构成。第1复合颗粒整体的组成可以由通式 SiO_x ($0 < x < 2$)表示。

[0053] 第1复合颗粒中所含的硅相的含有率例如可以为20质量%~60质量%。

[0054] 第1材料中,第2复合颗粒(包含硅酸锂相和分散于硅酸锂相的硅相)在不可逆容量小这点上是优异的。使用第2复合颗粒时,可得到优异的充放电效率。特别是在充放电的初期,其效果显著。

[0055] 硅酸锂相中,除Li、Si及O以外,作为第3元素,可以包含选自长周期型元素周期表的第1族元素(Li除外)及第2族元素组成的组中的至少1种。第1族元素及第2族元素例如可以为K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba等。硅酸锂相可以进一步包含Al、B、La、P、Zr、Ti、Fe、Cr、Ni、Mn、Cu、Mo、Zn等。

[0056] 硅酸锂相中O原子数相对于Si原子数之比(O/Si)例如大于2且小于4。此时,在稳定性及锂离子传导性方面是有利的。O/Si比也可以大于2且小于3。硅酸锂相中Li原子数相对于Si原子数之比(Li/Si)例如大于0且小于4。

[0057] 硅酸锂的组成可以由通式 $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)表示。从硅酸锂的稳定性、制作容易性及锂离子传导性的观点出发,z优选满足 $0 < z < 1$,更优选 $z = 1/2$ 。

[0058] 第2复合颗粒例如可以通过如下方式得到:将硅酸锂与原料硅混合,用球磨机等搅拌机将混合物粉碎的同时进行搅拌,然后将混合物在非活性气氛中焙烧即可得到第2复合颗粒。也可以对混合物进行烧结,将烧结体粉碎,制成第2复合颗粒。

[0059] 第2复合颗粒中所含的硅相的含有率例如可以为35质量%以上且80质量%以下。第2复合颗粒可以任意改变硅相的含有率,因此容易设计高容量负极。

[0060] 第1材料中,第3复合颗粒(包含碳相和分散于碳相的硅相)在不可逆容量小这点上是优异的。另外,碳相可以通过与锂离子的法拉第反应显现出容量,因此在第1材料中,有利于高容量化。

[0061] 碳相可以包含结晶性碳(石墨),也可以包含结晶性低的无定形碳(即非晶碳)。无定形碳例如可以为难石墨化碳,可以为易石墨化碳,也可以为除此以外的无定形碳。

[0062] 第3复合颗粒例如可以通过如下方式得到:将碳源与原料硅混合,用球磨机等搅拌机将混合物粉碎的同时进行搅拌,然后将混合物在非活性气氛中进行焙烧即可得到第3复合颗粒。也可以对混合物进行烧结,将烧结体粉碎,制成第3复合颗粒。

[0063] 作为碳源,例如可以使用糖类、水溶性树脂等。例如,作为碳源,可以使用羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯吡咯烷酮、纤维素、蔗糖等。碳源与原料硅混合时,可以使碳源和原料硅分散在醇等液状有机物的分散介质中。

[0064] 第3复合颗粒中所含的硅相的含有率例如可以为40质量%以上且80质量%以下。第3复合颗粒可以任意改变硅相的含有率,因此容易设计高容量负极。

[0065] 第2复合颗粒或第3复合颗粒中的硅相(或硅颗粒)的平均粒径例如为100nm以上且500nm以下,可以为400nm以下,也可以为200nm以下。通过硅相像这样具有大的平均粒径,容易提高这些复合颗粒的容量。

[0066] 分散在第2复合颗粒或第3复合颗粒的基体相内的硅相可以由多个微晶构成。微晶尺寸例如可以为30nm以下,也可以为25nm以下。此时,能够极大地减小由伴随充放电的硅相的膨胀和收缩导致的体积变化。微晶尺寸没有特别限定,例如可以为5 μ m以上,也可以为10nm以上。硅相的微晶尺寸由硅相的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。

[0067] 第1、第2及第3复合材料的平均粒径例如可以为2 μ m~10 μ m,也可以为4 μ m~7 μ m。由此,容易缓和由伴随充放电的硅相的体积变化带来的应力。平均粒径是指例如以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”。

[0068] 第1、第2及第3复合材料中的硅相的含有率例如可以通过Si-NMR来测定。

[0069] 第1、第2及第3复合材料中的硅相的平均粒径可以由复合颗粒的截面SEM(扫描型电子显微镜)照片来测定。具体而言,硅相的平均粒径可以将任意的100个硅颗粒的最大直径平均来求出。

[0070] 第2材料包含与Li的反应电位高于硅的活性材料即可。不过,从有效提升充电中的负极的混合电位的观点出发,第2材料的与Li的反应电位优选比锂金属的电位高0.5V以上。这样的第2材料通常为除碳质材料以外的材料,例如,金属化合物是有前景的。第2材料可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0071] 可以用作第2材料的金属化合物例如可以具有尖晶石结构、钙钛矿结构、层状岩盐

型结构等晶体结构。具体而言,可以使用具有尖晶石型结构的锂钛复合氧化物、锂锰复合氧化物、作为锂离子二次电池的正极活性物质所公知的层状岩盐型结构的含锂过渡金属氧化物等。其中,锂钛复合氧化物的与Li的反应电位相对于锂金属的电位为1.5V~1.6V左右,在作为非水电解质二次电池的负极活性物质表现出优异的性能这点上是优选的。

[0072] 具有尖晶石型晶体结构的锂钛复合氧化物例如由通式 $\text{Li}_{4+z}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq z \leq 1$) 表示。锂钛复合氧化物在锂离子的接受能力高并且容易降低负极中的离子的扩散阻力方面也是优异的。最典型的材料为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0073] 也可以使用通式: $\text{Li}_v\text{Ti}_{5-w}\text{M}_w\text{O}_{12+t}$ ($3 \leq v \leq 5, 0.005 \leq w \leq 1.5, -1 \leq t \leq 1$) 所示的锂钛复合氧化物。M例如为选自V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、B、Mg、Ca、Sr、Ba、Zr、Nb、Mo、W、Bi、Na、K及稀土元素组成的组中的至少1种。

[0074] 从确保负极合剂层内的分散性,形成均匀的混合电位的观点出发,锂钛复合氧化物的平均粒径例如为 $20\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $10\mu\text{m}$ 以下。锂钛复合氧化物的平均粒径例如可以为 $0.4\mu\text{m}$ 以上,也可以为 $0.6\mu\text{m}$ 以上。此处,平均粒径也是指例如以激光衍射散射法测定的粒度分布中的体积累积值50%的体积平均粒径。

[0075] 负极活性物质中,除第1材料和第2材料以外,可以进一步包含碳质颗粒。相较于第1材料,碳质颗粒在充放电时膨胀及收缩的程度小,因此容易提高循环特性。另外,相较于第2材料,碳质颗粒的与Li的反应电位低,有利于高容量化。

[0076] 负极活性物质中的碳质颗粒(不包括作为第1材料的基体相的碳相。)的含有率例如为70质量%~90质量%即可。由此,容易兼顾高容量化和循环特性。

[0077] 作为碳质颗粒,例如可以列举石墨、易石墨化碳(软质碳)、难石墨化碳(硬质碳)等。其中,优选充放电的稳定性优异并且不可逆容量少的石墨。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,也可以组合使用2种以上。

[0078] 接着,对作为本发明的实施方式的非水电解质二次电池的一个例子的锂离子二次电池进行概述。锂离子二次电池例如具备下述那样的负极、正极和非水电解质。

[0079] [负极]

[0080] 负极具备负极集电体和负极合剂层。负极合剂层例如可以通过在负极集电体的表面涂布包含负极活性物质的负极合剂分散于分散介质而得到的负极浆料,对干燥后的涂膜进行压延来形成。负极合剂层可以形成在负极集电体的一个表面,也可以形成在两个表面。

[0081] 负极合剂中,作为必要成分包含负极活性物质,作为任选成分包含粘结剂、导电剂、增稠剂等。

[0082] 负极集电体为片状,可以使用金属箔、网格体(mesh)、网(net)、冲压片等。作为负极集电体的材质,可以列举不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。负极集电体的厚度没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$,也可以为 $5\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ 。

[0083] 作为粘结剂,可以使用树脂材料。例如可以列举氟树脂、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、橡胶状材料等。

[0084] 作为导电剂,例如可以列举碳黑、碳纳米管等。

[0085] 作为增稠剂,例如可列举出羧甲基纤维素(CMC)、CMC的改性体(Na盐等)、纤维素衍生物、聚乙烯醇、聚醚等。

[0086] 作为分散介质,例如可以列举水、醇、醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0087] [正极]

[0088] 正极包含可电化学上吸藏及释放锂离子的正极活性物质。正极例如具备正极集电体和正极合剂层。正极合剂层例如可以通过在正极集电体的表面涂布包含正极活性物质的正极合剂分散于分散介质而得到的正极浆料,对干燥后的涂膜进行压延来形成。正极合剂层可以形成在正极集电体的一个表面,也可以形成在两个表面。

[0089] 正极合剂中,作为必要成分包含正极活性物质,作为任选成分包含粘结剂、导电剂等。

[0090] 作为正极活性物质,例如可以使用含锂过渡金属氧化物。例如,可列举出 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{MbO}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 LiMPO_4 、 $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M为选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B组成的组中的至少1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值因充放电而增减。

[0091] 其中,优选 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_2$ (M为选自Mn、Co及Al组成的组中的至少1种, $0<a\leq 1.2$, $0.3\leq b\leq 1$)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 $0.80\leq b\leq 1$ 。从晶体结构的稳定性的观点出发,进一步优选作为M包含Co及Al的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($0<a\leq 1.2$, $0.80\leq b<1$, $0<c<0.20$, $0<d\leq 0.1$, $b+c+d=1$)。

[0092] 作为粘结剂及导电剂,例如可以任意使用针对负极而列举的材料。作为导电剂,也可以使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0093] 正极集电体为片状,可以使用金属箔、网格体、网、冲压片等。作为正极集电体的材质,例如可以列举不锈钢、铝、铝合金、钛等。正极集电体的厚度没有特别限定,例如为 $1\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$,也可以为 $5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0094] [非水电解质]

[0095] 非水电解质可以为液状电解质(电解液),可以为凝胶状电解质,也可以为固体电解质。凝胶状电解质包含锂盐和基体聚合物或者包含锂盐、非水溶剂及基体聚合物。作为基体聚合物,可以使用吸收非水溶剂而凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,可列举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂、聚环氧乙烷等。固体电解质也可以为无机固体电解质。作为无机固体电解质,例如可以使用全固态锂离子二次电池等中公知的材料(例如氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、卤化物系固体电解质等)。

[0096] 液状电解质(电解液)例如包含非水溶剂和电解质盐。电解质盐至少包含锂盐。非水电解质中的锂盐浓度优选例如 0.5mol/L 以上且 2mol/L 以下。

[0097] 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。

[0098] 作为锂盐,例如可列举出 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_2 、 LiAsF_6 、酰亚胺盐类等。作为酰亚胺盐,可列举出双氟磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{FSO}_2)_2$)、双三氟甲磺酸酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)等。

[0099] [分隔件]

[0100] 可以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及绝缘性。作为分隔件,可以使用微多孔膜、织布、无纺布等。分隔件的材质例如包含聚丙

烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0101] [锂离子二次电池]

[0102] 锂离子二次电池可以为任意形态,例如具有圆筒形、方形、硬币形、纽扣形、层压形等形态。下面,一边参照图1一边对圆筒形的锂离子二次电池(二次电池10)的结构进行说明。

[0103] 二次电池10具备电极组18、电解质(未图示)、以及收纳它们的有底圆筒形的电池罐22。封口体11隔着密封垫21压紧固定于电池罐22的开口部。由此,电池内部被密闭。封口体11具备阀体12、金属板13以及夹设于阀体12与金属板13之间的环状的绝缘部件14。阀体12和金属板13在各自的中心部互相连接。从正极15导出来的正极引线15a与金属板13连接。因此,阀体12作为正极的外部端子发挥功能。从负极16导出来的负极引线16a与电池罐22的底部内表面连接。电池罐22的开口端附近形成有环状槽部22a。在电极组18的一个端面与环状槽部22a之间配置有第1绝缘板23。在电极组18的另一个端面与电池罐22的底部之间配置有第2绝缘板24。电极组18是带状的正极15与带状的负极16隔着分隔件17卷绕而形成的。

[0104] 下面,基于实施例及比较例对本发明进行具体说明,但本发明不限于以下实施例。

[0105] 《参考例R1》

[0106] 作为第1材料,准备第2复合颗粒(平均粒径 $8\mu\text{m}$,硅含有率55质量%)和第3复合颗粒(平均粒径 $7\mu\text{m}$,硅含有率58质量%)。

[0107] (第2复合颗粒)

[0108] 第2复合颗粒包含 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($z=0.5$)所示的硅酸锂相、和分散在硅酸锂相内的硅相。将第2复合颗粒与煤沥青混合,将混合物在非活性气氛下,于 800°C 进行焙烧,用导电性碳覆盖第2复合颗粒的表面,通过之后的粉碎条件控制平均粒径。导电层的厚度推测为大约100nm。硅相的平均粒径为约100nm,硅相的微晶尺寸为15nm。

[0109] (第3复合颗粒)

[0110] 第3复合材料包含无定形碳相、和分散于无定形碳相内的硅相。硅相的平均粒径为约200nm,微晶尺寸为15nm。

[0111] <负极活性物质>

[0112] 将第2复合颗粒、第3复合颗粒及石墨以3:32:65的质量比混合,制备负极活性物质。

[0113] [负极的制作]

[0114] 使以97.5:1:1.5的质量比包含负极活性物质、CMC的Na盐及苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)的负极合剂分散于作为分散介质的水中,用混合机搅拌,制备负极浆料。负极合剂(即之后形成的负极合剂层)中的硅含有率 C_s 为19.7质量%,第1材料(第1复合颗粒与第2复合颗粒的总量)的含有率 C_1 为34.1质量%。将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。

[0115] [正极的制作]

[0116] 将锂镍复合氧化物($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.18}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$)、乙炔黑及聚偏氟乙烯以95:2.5:2.5的质量比混合,使其分散于NMP中,用混合机搅拌,制备正极浆料。将正极浆料涂布在铝箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铝箔的两面形成正极合剂层,由此得到正极。

[0117] [非水电解质的制备]

[0118] 使锂盐溶解于非水溶剂来制备非水电解质。非水溶剂使用以30:70的体积比包含碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂。锂盐使用 LiPF_6 。 LiPF_6 浓度设为1.1mol/L。

[0119] [锂离子二次电池的制作]

[0120] 在各电极上分别安装极片,以极片位于最外周部的方式将正极和负极隔着分隔件卷绕成漩涡状,从而制作电极组。将电极组插入铝层压薄膜制的外壳体内,于60°C真空干燥12小时后,注入非水电解质,将外壳体的开口部密封,得到参考例1的电池R1。

[0121] 对上述制作的参考例R1的电池R1进行2次规定的预充放电后,用以下方法进行充电。

[0122] 对于电池R1,于环境温度25°C,以0.1C的电流进行恒定电流充电直至电池电压变为4.2V,然后,以4.2V的恒定电压进行恒定电压充电直至电流变为0.02C。将此时的充电曲线示于图2A。

[0123] 《参考例R2》

[0124] 使负极为安装有极片的锂金属,除此以外,与参考例R1同样地得到正极单电极的电池R2。

[0125] 对上述制作的参考例R2的电池R2进行2次规定的预充放电后,于环境温度25°C,以0.1C的电流进行恒定电流充电直至电池电压变为4.3V,然后,以4.3V的恒定电压进行恒定电压充电直至电流变为0.02C。将此时的充电曲线示于图2B。

[0126] 图2B中,在充电末期,可观察到对应于正极活性物质的结构变化的电压的上升行为,而图2A中未观察到。由此可以理解,在充电末期,电池电压较早地达到4.2V,正极电位未上升至预期。

[0127] 需要说明的是,将额定容量设为C(Ah)时,C(Ah)/X(h)表示用X小时充电或放电额定容量的电量时的电流值。例如,0.1C是指用X=10小时将电池由DOD100%充电至SOC100%时的电流值。

[0128] 《参考例C1》

[0129] [负极的制作]

[0130] 作为负极活性物质仅使用石墨,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。

[0131] 将负极裁成具有5mm×5mm的突起部分的20mm×20mm的形状,将突起部分的负极合剂层剥离,露出铜箔。然后,将负极接头引线与负极集电体的露出部分连接,用绝缘膜覆盖负极接头引线的外周的规定区域。

[0132] [对电极的制作]

[0133] 制作端部焊接有Ni网格的小片的极片,裁成规定的大小,将网格部按压在厚度300 μm 的锂金属箔上,制作对电极。

[0134] [非水电解质的制备]

[0135] 使 LiPF_6 溶解于碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)以EC:EMC:DMC=4:1:15的体积比混合而成的混合溶剂中,制备非水电解质。 LiPF_6 浓度设为1.3mol/L。

[0136] [电池单元的制作]

[0137] 使用上述负极和2片对电极制作负极限制的电池单元。用1对对电极夹持负极,使

负极合剂层和锂金属箔隔着分隔件相对从而得到电极组。接着,将裁成长方形的A1层压膜对折,将长边侧的两个端部热密封而形成筒状。然后,将制作的电极组从短边侧的一侧放入筒中,将A1层压膜的端面与各接头引线的绝缘膜的位置对准进行热密封。接着,从筒的未热密封的短边侧注入 0.3cm^3 非水电解质,注入后,在 0.02MPa 的减压下静置3分钟后,实施2次返回大气压的操作,使非水电解质浸渗到负极合剂层内。最后,将注入侧的A1层压膜的端面边减压边热密封,由此得到评价用电池单元C1。电池单元C1的制作在露点 -60°C 以下的干燥空气气氛下进行。

[0138] [评价]

[0139] 于环境温度 25°C ,用1对 $10\times 5\text{cm}$ 的不锈钢制夹具夹持电池单元,在 1MPa 下进行加压固定。然后,以 0.1C 的恒定电流在负极中对锂进行充电直至电池单元电压变为 0.1V 后,继续充电直至达到预期容量。继续充电过程中,适时中断充电,停止3小时,测定开路电压。

[0140] 《参考例E1》

[0141] 将第2复合颗粒和石墨以 $20:80$ 的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。然后,与参考例C1同样地制作试验电池单元E1并进行评价。

[0142] 《参考例E2》

[0143] 第3复合颗粒和石墨以 $20:80$ 的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。然后,与参考例C1同样地制作试验电池单元E2并进行评价。

[0144] 《参考例E3》

[0145] 将第2复合颗粒、第3复合颗粒及石墨以 $5:25:70$ 的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。然后,与参考例C1同样地制作试验电池单元E3并进行评价。

[0146] 《参考例E4》

[0147] 将第2复合颗粒和石墨以 $30:70$ 的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。然后,与参考例C1同样地制作试验电池单元E4并进行评价。

[0148] 《参考例E5》

[0149] 将第3复合颗粒和石墨以 $30:70$ 的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。然后,与参考例C1同样地制作试验电池单元E5并进行评价。

[0150] 于图3A中示出电池单元C1的充电曲线,于图3B~图3F中示出E1~E5的充电曲线。由图3A~图3E可以理解,参考例2的电池单元C1的负极的极化小,充满电时负极电位(闭路电位)比锂金属的电位高。另一方面可以理解,参考例E1~E5的电池单元E1~E5的负极的极

化大,充满电时负极电位(闭路电位)比锂金属的电位低。

[0151] 《实施例1》

[0152] 将第2复合颗粒、第3复合颗粒、石墨及第2材料($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)以3:32:65:3的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。

[0153] 负极合剂(即负极合剂层)中的硅含有率Cs为19.1质量%,第1材料(第1复合颗粒与第2复合颗粒的总量)的含有率C1为33.1质量%,第2材料的含有率C2为3质量%。并且,与参考例C1同样地制作试验电池单元A1并进行评价。

[0154] 《实施例2》

[0155] 将第2复合颗粒、第3复合颗粒、石墨及第2材料($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)以3:32:65:5的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。

[0156] 负极合剂(即负极合剂层)中的硅含有率Cs为18.8质量%,第1材料(第1复合颗粒与第2复合颗粒的总量)的含有率C1为32.5质量%,第2材料的含有率C2为5质量%。并且,与参考例C1同样地制作试验电池单元A2并进行评价。

[0157] 《实施例3》

[0158] 将第2复合颗粒、第3复合颗粒、石墨及第2材料($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)以3:32:65:10的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。

[0159] 负极合剂(即负极合剂层)中的硅含有率Cs为17.9质量%,第1材料(第1复合颗粒与第2复合颗粒的总量)的含有率C1为31.0质量%,第2材料的含有率C2为10质量%。并且,与参考例C1同样地制作试验电池单元A3并进行评价。

[0160] 《实施例4》

[0161] 将第2复合颗粒、第3复合颗粒、石墨及第2材料($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)以3:32:65:15的质量比混合,制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。

[0162] 负极合剂(即负极合剂层)中的硅含有率Cs为17.1质量%,第1材料(第1复合颗粒与第2复合颗粒的总量)的含有率C1为29.7质量%,第2材料的含有率C2为15质量%。并且,与参考例C1同样地制作试验电池单元A4并进行评价。

[0163] 《比较例1》

[0164] 将第2复合颗粒、第3复合颗粒及石墨以3:32:65的质量比混合,不使用第2材料($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$),制备负极活性物质,除此以外,与参考例R1同样地制备负极浆料,将负极浆料涂布在铜箔的两面,使涂膜干燥后,进行压延,在铜箔的两面形成负极合剂层,由此得到负极。

[0165] 负极合剂(即负极合剂层)中的硅含有率Cs为19.7质量%,第1材料(第1复合颗粒与第2复合颗粒的总量)的含有率C1为34.1质量%,第2材料的含有率C2为0质量%。并且,与参考例C1同样地制作试验电池单元A5并进行评价。

[0166] 于图4中示出电池单元A1~A5的充电曲线。图4中,实线曲线为未使用第2材料的电池单元A5的曲线,充电末期的SOC的曲线越大,第2材料的含有率越大。即,是从左侧向右侧

依次归属于电池单元A1~A4曲线。于图5中示出图4的充电末期的放大图。另外,于图6中示出负极的闭路电位达到锂金属的电位时的试验电池单元的SOC(负电位冲击(negative potential inrush)SOC(%))与负极合剂层中的第2材料的含有率(添加量(%))的关系。

[0167] 根据图6可以理解,负极的闭路电位达到锂金属的电位时的试验电池单元的SOC根据负极合剂层中的第2材料的含有率C2而变化。另外,含有率C2越大,提高充电中的充电末期的负极电位的效果越大。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 具备本发明的非水电解质二次电池用负极的非水电解质二次电池适用于移动通信设备、便携式电子设备等的主电源、车载用电源等,但用途并不限于此。

[0170] 对本发明的当下的优选实施方式进行了说明,但不得对其公开进行限定性解释。对于本领域技术人员而言,显然可以通过阅读上述公开明确各种变形及改变。因此,所附的权利要求书应解释为包括不脱离本发明的真正主旨及范围的全部变形及改变。

[0171] 附图标记说明

[0172] 10:二次电池,11:封口体,12:阀体,13:金属板,14:绝缘部件,15:正极板,15a:正极引线,16:负极板,16a:负极引线,17:分隔件,18:电极组,21:密封垫,22:电池罐,22a:槽部,23:第1绝缘板,24:第2绝缘板,16:负极,161:负极集电体,162:负极合剂层

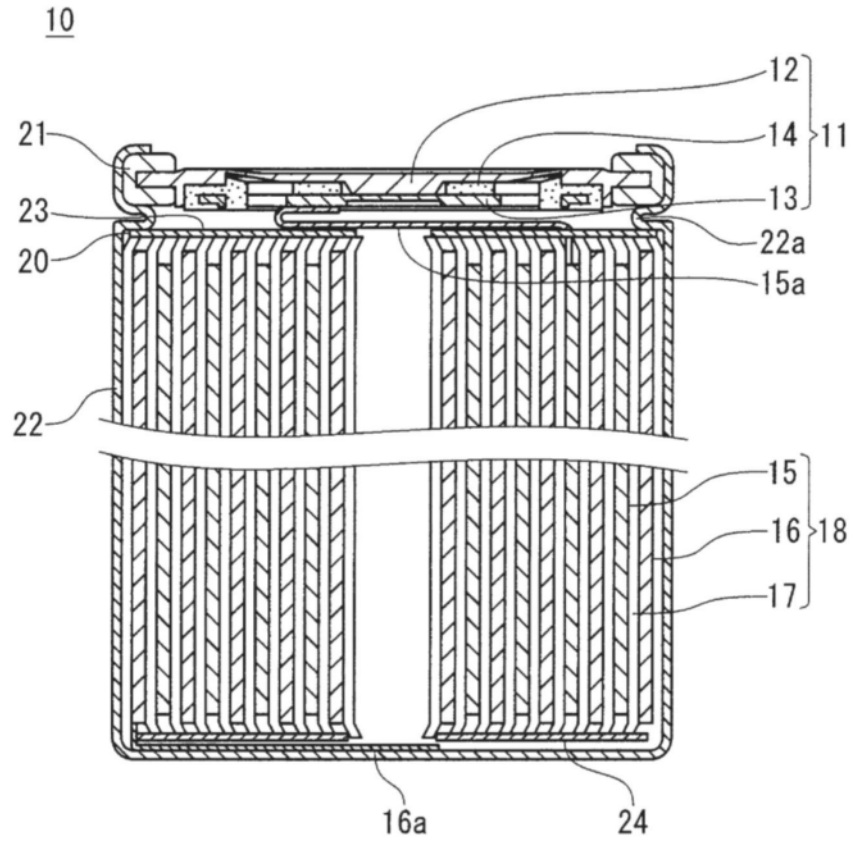


图1

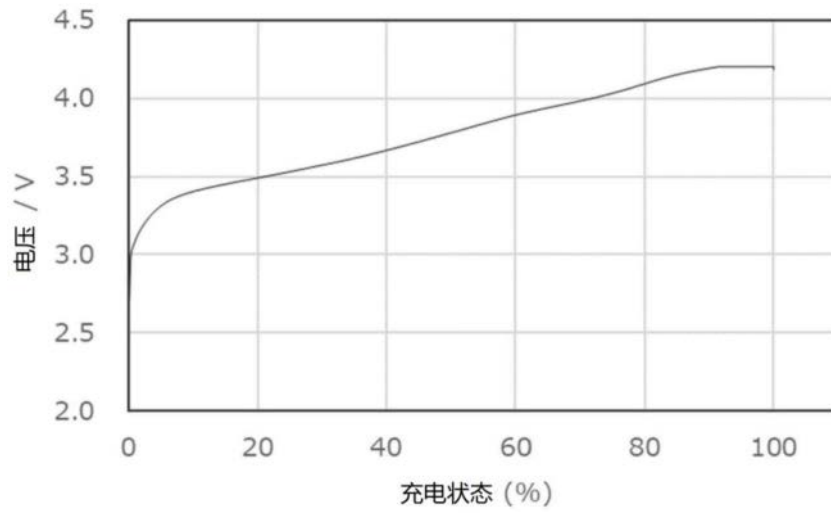


图2A

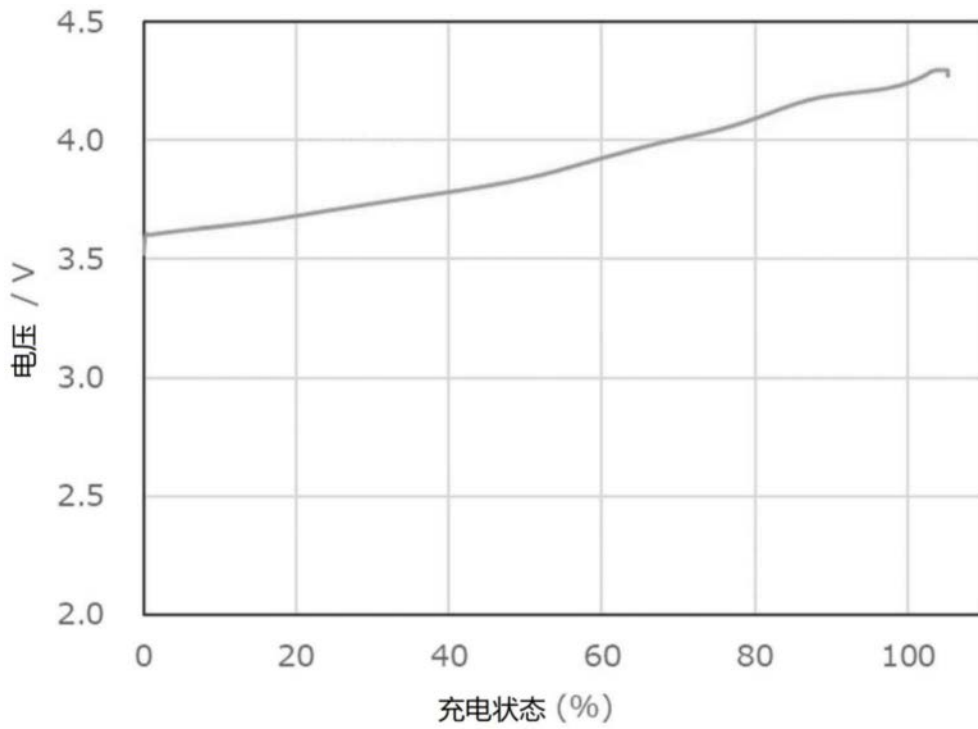


图2B

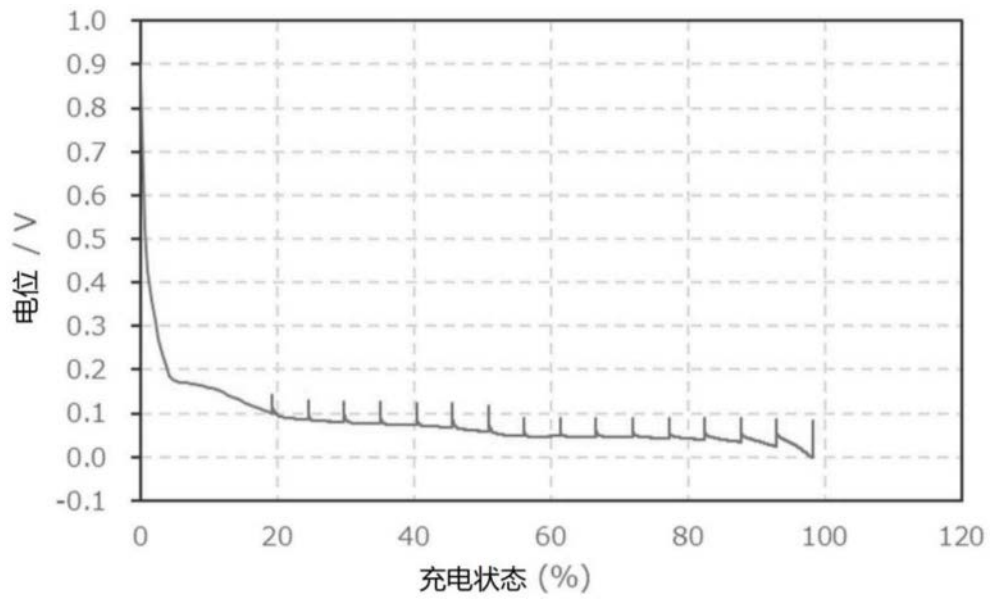


图3A

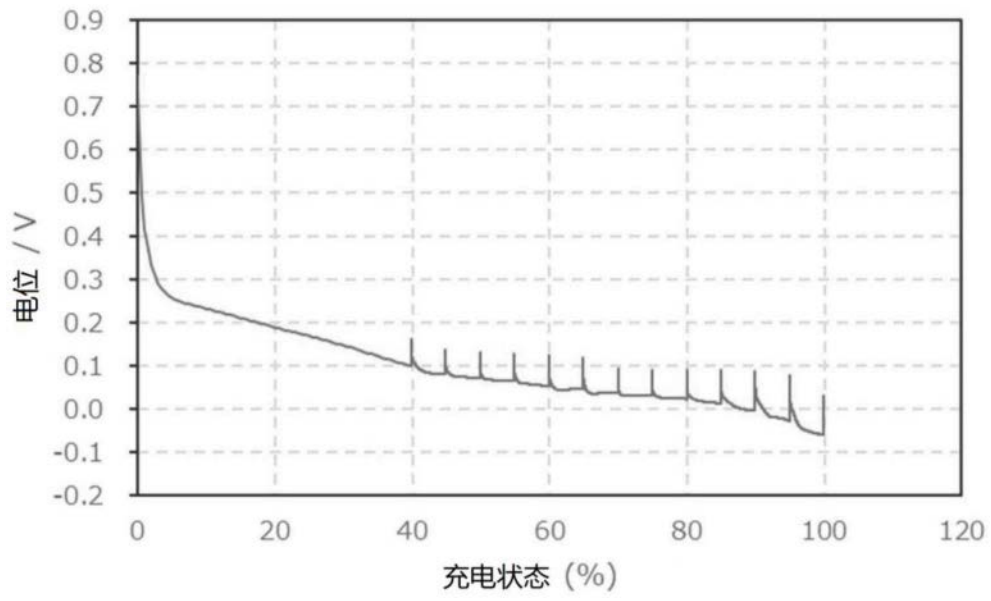


图3B

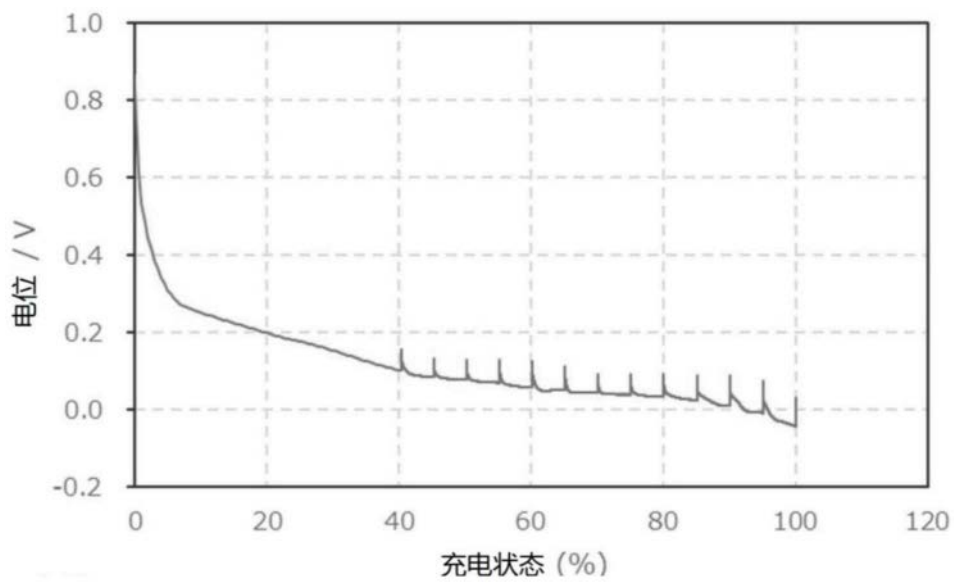


图3C

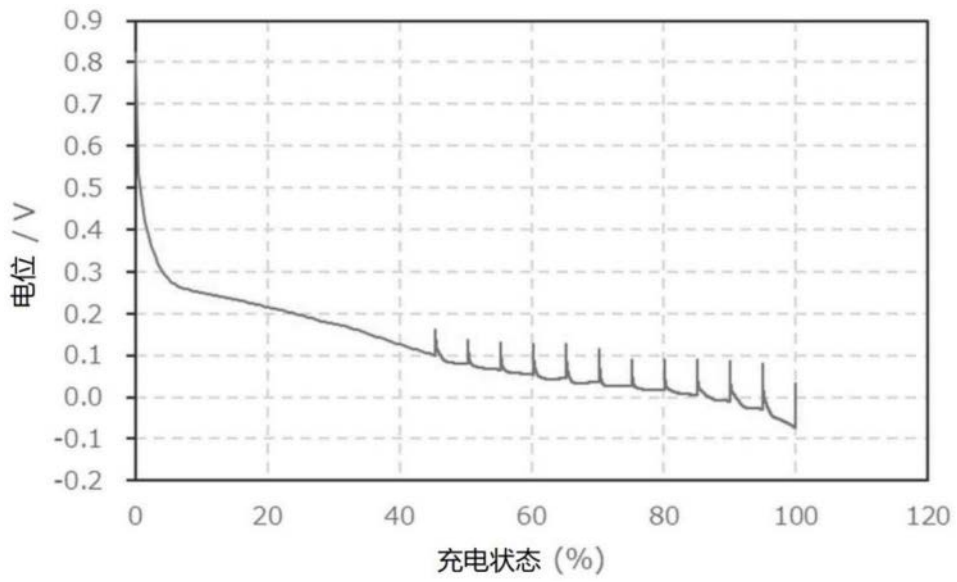


图3D

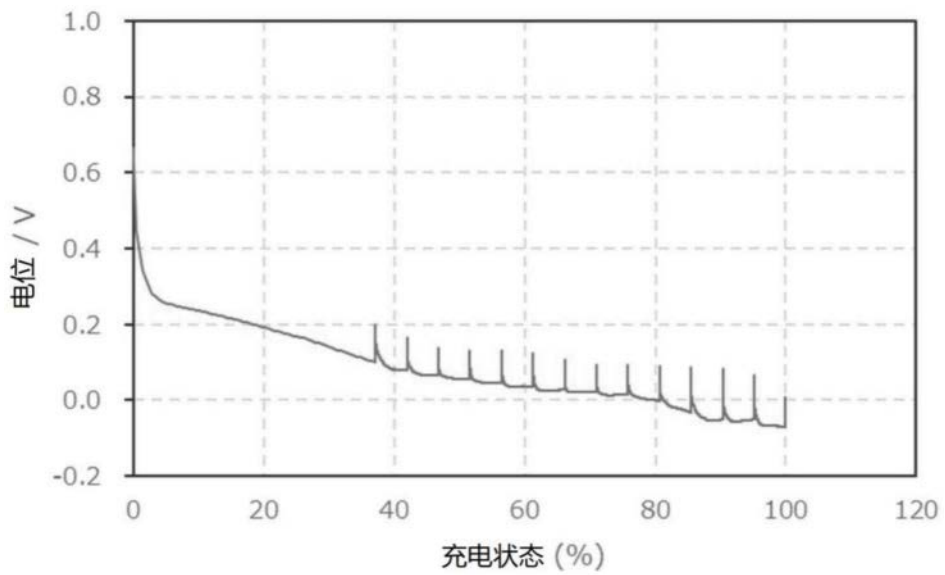


图3E

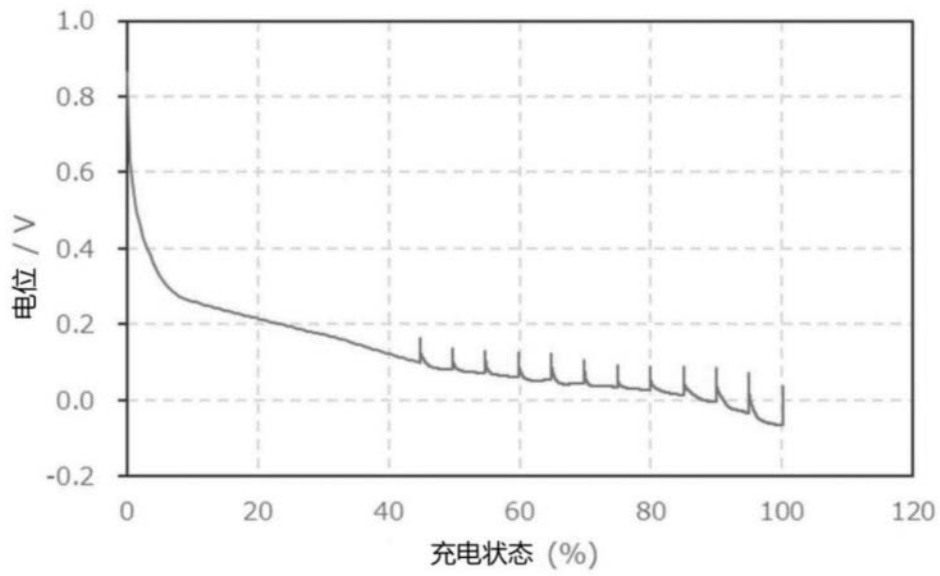


图3F

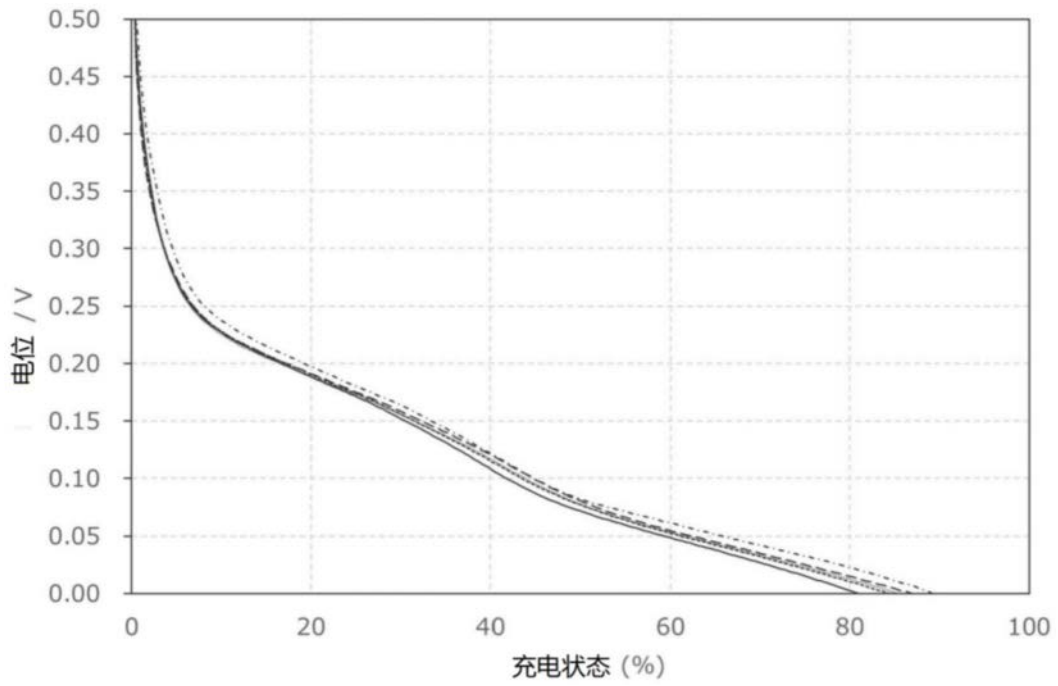


图4

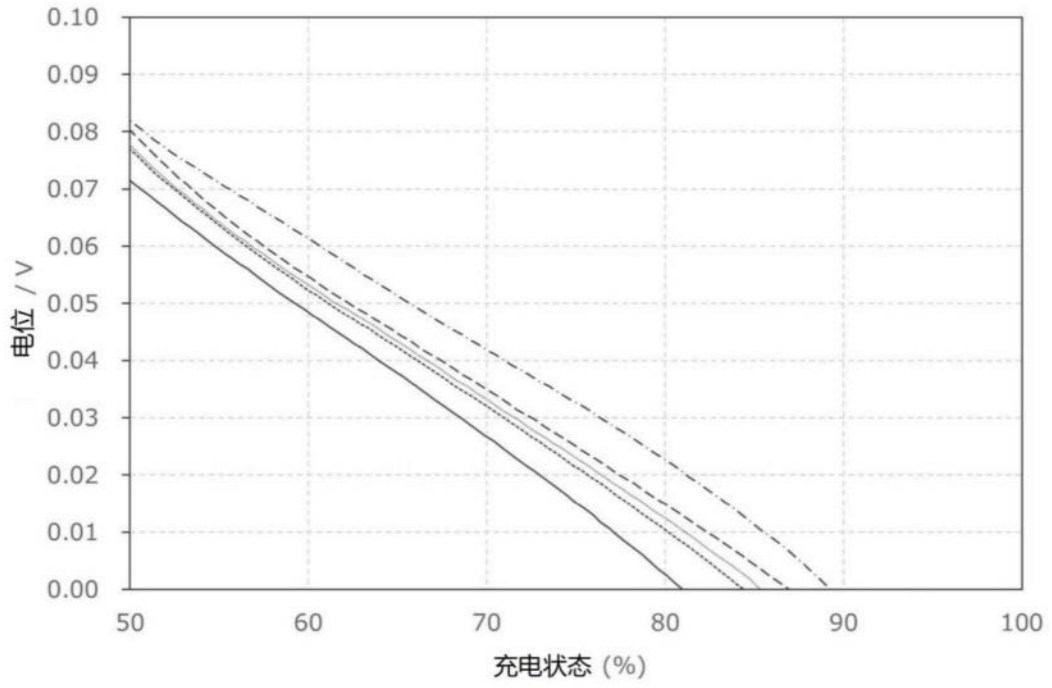


图5

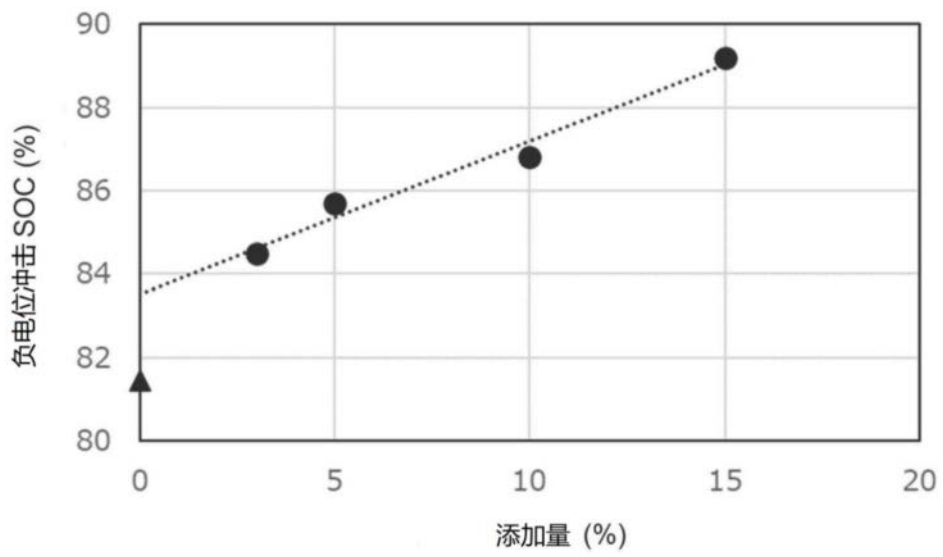


图6