



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104466146 A

(43) 申请公布日 2015. 03. 25

(21) 申请号 201410442883. 1

(22) 申请日 2014. 09. 02

(30) 优先权数据

2013-197760 2013. 09. 25 JP

(71) 申请人 株式会社东芝

地址 日本东京都

(72) 发明人 松野真辅 长田宪和 冈本佳子

森田朋和 久保木贵志

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 张楠

(51) Int. Cl.

H01M 4/48(2010. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

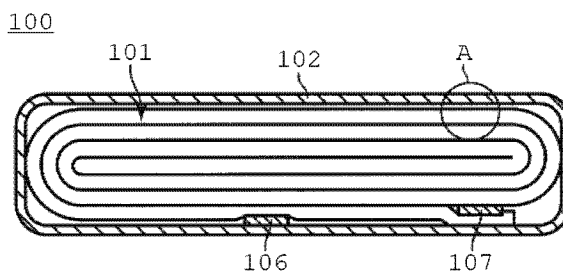
权利要求书1页 说明书18页 附图3页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池及电池包

(57) 摘要

本发明提供一种循环性优异的非水电解质二次电池以及电池包。本发明的非水电解质二次电池具备：外包装材料；收纳在外包装材料内的具有正极活性物质层的正极；与正极在空间上分开而夹着隔膜地收纳在外包装材料内且具有负极活性物质层的负极；以及填充在外包装材料内的非水电解质，其中，正极活性物质层中含有锂铜氧化物和氧化铜，而且在 X 射线衍射峰中，来自于锂铜氧化物的晶面指数 $d(010)$ 及来自于氧化铜的晶面指数 $d(002)$ 的峰强度比 $d(002)/d(010)$ 为 $0.1 \sim 0.5$ 。



1. 一种非水电解质二次电池,其具备:
外包装材料;
收纳在所述外包装材料内的具有正极活性物质层的正极;
与正极在空间上分开而夹着隔膜地收纳在所述外包装材料内且具有负极活性物质层的负极;以及
填充在所述外包装材料内的非水电解质,
其中,所述正极活性物质层中含有锂铜氧化物和氧化铜,而且在 X 射线衍射峰中,来自于锂铜氧化物的晶面指数 $d(010)$ 及来自于氧化铜的晶面指数 $d(002)$ 的峰强度比 $d(002)/d(010)$ 为 $0.1 \sim 0.5$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,其中,所述锂铜氧化物及所述铜氧化物具有 2 个以上粒度分布的峰顶。
3. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,其中,所述锂铜氧化物及所述铜氧化物在 $0.5 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$ 和 $20 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 至少具有粒度分布的峰顶。
4. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极活性物质层进一步含有复合金属锂氧化物,在以 M_c 表示所述复合金属锂氧化物的摩尔数、以 M_{Cu} 表示所述锂铜氧化物的摩尔数时,满足 $0.01 \leq (M_{Cu}/M_c) \leq 0.5$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极活性物质层中至少含有 1 种以上的硅、含硅氧化物、锡、含锡氧化物。
6. 根据权利要求 5 所述的非水电解质二次电池,其中,所述氧化铜的摩尔数 M_{CuO} 及所述硅、含硅氧化物、锡、含锡氧化物的总摩尔数 M_{SiSn} 的摩尔比 M_{CuO}/M_{SiSn} 满足 $0.5 \leq M_{CuO}/M_{SiSn} \leq 1.0$ 。
7. 一种非水电解质二次电池,其具备:
外包装材料;
收纳在所述外包装材料内的具有正极活性物质层的正极;
与正极在空间上分开而夹着隔膜地收纳在所述外包装材料内且具有负极活性物质层的负极;以及
填充在所述外包装材料内的非水电解质,
其中,所述负极活性物质层上的所述负极活性物质层表面积的 $5\% \sim 95\%$ 存在选自铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的至少 1 种以上。
8. 根据权利要求 7 所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极活性物质层上存在的所述铜或铜氧化物、铜复合氧化物的最大厚度为 $1\text{nm} \sim 100\text{nm}$ 。
9. 根据权利要求 7 所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极活性物质层的铜原子量比为 $0.1\% \sim 10\%$ 。
10. 根据权利要求 7 所述的非水电解质二次电池,其中,所述正极活性物质层中含有锂铜氧化物和氧化铜,而且在 X 射线衍射峰中,来自于锂铜氧化物的晶面指数 $d(010)$ 及来自于氧化铜的晶面指数 $d(002)$ 的峰强度比 $d(002)/d(010)$ 为 $0.1 \sim 0.5$ 。
11. 根据权利要求 7 所述的非水电解质二次电池,其中,负极活性物质含有选自硅、含硅氧化物、锡和含锡氧化物中的 1 种以上。
12. 一种电池包,其使用了权利要求 1 ~ 11 中任一项所述的非水电解质二次电池。

非水电解质二次电池及电池包

技术领域

[0001] 本发明涉及非水电解质二次电池及电池包。

背景技术

[0002] 对于使用碳质材料作为负极活性物质、使用含有镍、钴、锰等的层状氧化物作为正极活性物质的非水电解液电池（主要是锂离子二次电池），在从各种电子设备等小型物到电动汽车等大型物中，其作为宽范围领域的电源已经被实用化。利用者进一步对小型化、轻量化、长时间使用、寿命的要求强烈，强烈要求进一步提高电池的容量密度、提高反复性能。但是，对于现有的碳质材料，充放电容量的提高有限，而且以高容量为目标的低温烧成碳由于物质的密度小，因此难以提高每单位体积的充放电容量。因此，为了实现高容量电池，需要开发新型的负极物质。

[0003] 作为可以获得比碳质材料的容量更高的负极材料，提出了使用铝（Al）、硅（Si）、锗（Ge）、锡（Sn）、锑（Sb）等单质金属。特别是，使用 Si 作为负极材料时，可以获得每单位重量（1g）为 4200mAh 的高容量。但是，对于由这些单质金属构成的负极，通过反复进行 Li 的嵌入和脱嵌，由于会发生元素的微小的微粉化，因此无法获得高的充放电循环特性。

[0004] 为了解决这些问题，无定形状的锡氧化物、硅氧化物等可以兼顾高容量化和高的循环特性，进而通过使碳材复合，可以实现进一步的改良。另一方面，即使使用经改良的高容量的锡氧化物、硅氧化物，因充电时的体积膨胀及放电时的收缩所导致的对电池造成的负荷依然相当大。具体地说，在集电体中使用的铜箔急剧变形，在初次充电时容易引起内部短路或者因反复的使用而在箔上开孔，因此安全性严重受损。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1：日本特开 2003-197191 号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于提供一种循环特性优异的非水电解质二次电池。

[0010] 用于解决课题的手段

[0011] 本发明的非水电解质二次电池具备：外包装材；收纳在外包装材内且具有正极活性物质层的正极；与正极在空间上分开而夹着隔膜地收纳在外包装材内且具有负极活性物质层的负极；以及填充在外包装材内的非水电解质，其中，正极活性物质层中含有锂铜氧化物和氧化铜，而且在 X 射线衍射峰中，来自于锂铜氧化物的晶面指数 $d(010)$ 及来自于氧化铜的晶面指数 $d(002)$ 的峰强度比 $d(002)/d(010)$ 为 $0.1 \sim 0.5$ 。

[0012] 本发明的另一方面的非水电解质二次电池具备：外包装材；收纳在外包装材内且具有正极活性物质层的正极；与正极在空间上分开而夹着隔膜地收纳在外包装材内且具有负极活性物质层的负极；以及填充在外包装材内的非水电解质，其中，负极活性物

质层上的负极活性物质层表面积的 5%~95% 存在选自铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的至少 1 种以上。

附图说明

[0013] 图 1 是实施方式的非水电解质电池的概念图。

[0014] 图 2 是图 1 的 A 部的放大概念图。

[0015] 图 3 是实施方式的电池包的概念图。

[0016] 图 4 是表示实施方式的电池包的电路的方块图。

[0017] 符号说明

[0018] 101 : 电极组、102 : 外包装材料、103 : 负极、104 : 隔膜、105 : 正极、106 : 负极端子、107 : 正极端子、200 : 电池包、201 : 单电池、202 : 负极端子、203 : 正极端子、204 : 粘接胶带、205 : 组电池、206 : 印制电路布线基板、207 : 热敏电阻、208 : 保护电路、209 : 通电用端子、210 : 正极侧引线、211 : 正极侧连接器、212 : 负极侧引线、213 : 负极侧连接器、214、215 : 布线、216a : 正极侧布线、216b : 负极侧布线、217 : 布线、218 : 保护片材、219 : 收纳容器、220 : 盖

具体实施方式

[0019] (第 1 实施方式)

[0020] 对第 1 实施方式所涉及的非水电解质二次电池进行说明。

[0021] 第 1 实施方式所涉及的非水电解质二次电池具备外包装材料;收纳在外包装材料内且具有正极活性物质的正极;与正极在空间上分开、例如夹着隔膜而收纳在外包装材料内且具有负极活性物质的负极;以及填充在外包装材料内的非水电解质。

[0022] 参照示出了实施方式所涉及的非水电解质二次电池 100 的一个例子的图 1、图 2, 对其进行更详细的说明。图 1 是外包装材料 102 由层压薄膜构成的非水电解质二次电池 100 的截面图模式图, 图 2 是图 1 的 A 部的放大截面图。另外, 各图是用于说明的模式图, 其形状或尺寸、比例等虽与实际装置有不同的地方, 但这些可以参照以下的说明和公知的技术适当地进行设计变更。

[0023] 扁平状的卷绕电极组 101 被收纳于由在两片树脂层之间夹有铝箔的层压薄膜构成的外包装材料 102 内。扁平状的卷绕电极组 101 如下形成: 将自外侧开始按照负极 103、隔膜 104、正极 105、隔膜 104 的顺序将它们层叠而成的层叠物卷绕成涡旋状, 并进行加压成型, 从而形成。最外壳的负极 103 如图 2 所示具有在负极集电体 103a 的内面侧的一面形成有负极活性物质层 103b 的构成。其他的负极 103 的构成为: 在负极集电体 103a 的两面形成有负极活性物质层 103b。负极活性物质层 103b 中的活性物质含有第 1 实施方式所涉及的电池用活性物质。正极 105 的构成为: 在正极集电体 105a 的两面形成有正极活性物质层 105b。

[0024] 在卷绕电极组 101 的外周端附近, 负极端子 106 与最外壳的负极 103 的负极集电体 103a 电连接, 正极端子 107 与内侧的正极 105 的正极集电体 105a 电连接。这些负极端子 106 及正极端子 107 自外包装材料 102 的开口部延伸至外部。例如液状非水电解质可以从外包装材料 102 的开口部注入。通过将外包装材料 102 的开口部以夹着负极端子 106 及

正极端子 107 的方式热封,从而将卷绕电极组 101 及非水电解质完全地密封。

[0025] 实施方式中,作为电极组,示出了卷绕电极组 101,但也可以使用具有一边使在正极和负极的中间夹着隔膜一边将正极和负极交替地层叠的结构层叠型电极组。卷绕电极组可进一步获得该本实施方式的效果。

[0026] 对于负极端子 106,例如可举出含有 Al 或 Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si 等元素的铝合金。为了降低与负极集电体 103a 的接触电阻,负极端子 106 优选是与负极集电体 103a 同样的材料。

[0027] 对于正极端子 107,可以使用在相对于锂离子金属的电位为 3V ~ 4.25V 的范围内具有电稳定性和导电性的材料。具体地说,可举出含有 Al 或 Mg、Ti、Zn、Mn、Fe、Cu、Si 等元素的铝合金。为了降低与正极集电体 105a 的接触电阻,正极端子 107 优选是与正极集电体 105a 同样的材料。

[0028] 以下,对作为非水电解质二次电池 100 的构成构件的外包装材料 102、正极 105、负极 103、电解质、隔膜 104 详细地进行说明。

[0029] 1) 外包装材料

[0030] 外包装材料 102 由厚度 0.5mm 以下的层压薄膜形成。或者,外包装材料 102 使用厚度 1.0mm 以下的金属制容器。金属制容器的厚度为 0.5mm 以下是更优选的。

[0031] 外包装材料 102 的形状可以从扁平型(薄型)、方型、圆筒型、硬币型和纽扣型中选择。外包装材料 102 的例子中,根据电池尺寸,例如包括搭载于便携用电子设备等上的小型电池用外包装材料、搭载于二轮~四轮的汽车等上的大型电池用外包装材料等。

[0032] 层压薄膜使用通过在树脂层之间夹有金属层而得到的多层薄膜。为了轻量化,金属层优选铝箔或铝合金箔。树脂层例如可以使用聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、尼龙、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等高分子材料。层压薄膜可以在利用热熔融粘合进行密封后成型为外包装材料的形状。

[0033] 金属制容器由铝或铝合金等制作。铝合金优选是含有镁、锌、硅等元素的合金。合金中含有铁、铜、镍、铬等过渡金属时,其量优选设定为 100 质量 ppm 以下。

[0034] 2) 正极 105

[0035] 正极 105 具有将含有活性物质的正极活性物质层 105b 搭载于正极集电体 105a 的一面或两面的结构。

[0036] 从保持电池的大电流放电特性和循环寿命的方面出发,优选正极活性物质层 105b 的一面的厚度为 $1\ \mu\text{m} \sim 150\ \mu\text{m}$ 的范围。因此,当搭载于正极集电体 105a 的两面时,优选正极活性物质层 105b 的总厚度为 $20\ \mu\text{m} \sim 300\ \mu\text{m}$ 的范围。一面的更优选范围为 $30\ \mu\text{m} \sim 120\ \mu\text{m}$ 。为该范围时,大电流放电特性和循环寿命提高。

[0037] 正极活性物质层 105b 除了正极活性物质之外,还可以含有导电剂。

[0038] 另外,正极活性物质层 105b 也可以含有将正极材料之间粘结的粘结剂。

[0039] 作为正极活性物质 105b,至少含有锂铜氧化物和氧化铜。锂铜氧化物包含锂铜氧化物(Li_2CuO_2)或锂铜复合氧化物(例如 $\text{Li}_2\text{Cu}_x\text{Ni}_{1-x}\text{O}_4$, $0 < x \leq 1$)。正极活性物质层 105b 进一步含有复合金属锂氧化物,复合金属锂氧化物是指含有过渡金属的锂复合氧化物。如果列举的话,包括锂锰复合氧化物(例如 LiMn_2O_4 或 LiMnO_2)、锂镍复合氧化物(例如 LiNiO_2)、锂钴氧化物(LiCoO_2)、磷酸铁锂化合物(LiFePO_4)、用其他金属置换了过渡金属部分的锂镍

钴锰复合氧化物（例如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 、 $x+y+z = 1$ ）、锂锰钴复合氧化物（例如 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4$ 、 $0 \leq x \leq 1$ ）、锂复合磷酸化合物（例如 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$ 、 $0 \leq x \leq 1$ ）。铜氧化物指氧化铜（II）（ CuO ）。

[0040] 锂铜氧化物是 Li_2CuO_2 、复合金属锂氧化物是 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、氧化铜是 CuO ，以具有含有这些物质的正极活性物质层 105b 的非水电解质二次电池 100 为例，对其充放电进行说明。

[0041] 作为复合金属锂氧化物的 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ，与一般的正极材料同样，在充放电循环中也可作为正极活性物质发挥功能。另一方面，锂铜氧化物 Li_2CuO_2 由于仅初次充电时可取出 400mAh/g 的容量，因此几乎不存在放电容量，但作为初次充放电效率的调整剂是合适的。详细情况虽不清楚，但认为：当适量存在氧化铜（ CuO ）时，在第 1 次充电反应时有阻碍锂从锂铜氧化物（ Li_2CuO_2 ）上脱嵌的充电反应的倾向。但是，该氧化铜（ CuO ）的阻碍充电的效果在第 2 次之后，随着充放电的反复进行，其效果减弱，而且氧化铜（ CuO ）周边的未反应的锂铜氧化物（ Li_2CuO_2 ）反复且缓慢地进行锂脱嵌的反应。像这样，在第 2 次之后，通过锂缓慢地脱嵌，可以向循环中的充放电效率差的例如氧化硅复合负极 103 连续地供给锂。

[0042] 从将锂连续地供给至负极 103 的观点出发，来自于锂铜氧化物的晶面指数 $d(010)$ 及来自于氧化铜（II）的晶面指数 $d(002)$ 的峰强度比 $d(002)/d(010)$ （以下略记为峰强度比）优选为 0.1 ~ 0.5。峰强度比为 0.1 ~ 0.5 时， Li_2CuO_2 在第 2 次之后，锂脱嵌的反应一点点地进行。峰强度比小于 0.1 时，氧化铜（ CuO ）相对于锂铜氧化物（ Li_2CuO_2 ）相对地少或者结晶性低、锂铜氧化物（ Li_2CuO_2 ）在第 1 次的充电中大部分发生反应，因此无法将锂连续地供给至负极 103。峰强度比超过 0.5 时，由于第 1 次的充电时锂铜氧化物（ Li_2CuO_2 ）未充分地反应，因此不会发挥作为初次充放电效率的调整剂的功能。峰强度比的优选范围为 0.2 ~ 0.3。

[0043] 对于来自于锂铜氧化物的晶面指数 $d(010)$ 及来自于氧化铜（II）的晶面指数 $d(002)$ 的峰强度，从非水电解质二次电池 100 中将正极 105 取出，从所取出的正极 105 中削取正极活性物质层 105b。通过 X 射线衍射法（X-ray Diffraction: XRD）并利用 $\text{CuK}\alpha$ 射线、以 40kV、100mA、 0.01° / 分钟的速度对所削取的粉体进行分析。由所得到的光谱的衍射强度（Counts）确定相当于各晶面指数的峰。在不进行峰的处理、例如背景除去或 $\text{K}\alpha 2$ 除去等处理的情况下，将来自于锂铜氧化物的晶面指数 $d(010)$ 及来自于氧化铜（II）的晶面指数 $d(002)$ 的峰以峰顶的值的本身作为峰强度。

[0044] 从将锂连续地供给至负极 103 的观点出发，锂铜氧化物及铜氧化物优选具有 2 个以上粒度分布的峰顶。这里，对于锂铜氧化物及铜氧化物的粒度分布的峰顶，并不是指任一者的峰顶是锂铜氧化物产生的峰顶或铜氧化物产生的峰顶。（例如，并非是具有 1 个峰的 $30\mu\text{m}$ 的锂铜氧化物与具有 1 个峰的 $5\mu\text{m}$ 的铜氧化物的混合物。）粒度分布是锂铜氧化物及铜氧化物的混合物的粒度分布，在具有峰顶的粒径的粒子中优选含有锂铜氧化物和铜氧化物这两者。

[0045] 以混合有在粒度分布中具有 $5\mu\text{m}$ 和 $25\mu\text{m}$ 这 2 个峰顶的锂铜氧化物（ Li_2CuO_2 ）及铜氧化物（ CuO ）的状态举例进行说明。当存在 Li_2CuO_2 时，粒子小的 Li_2CuO_2 迅速地发生反应，但由于粒子大的一侧的反应缓慢，因此初次充放电时容易成为未反应。因而，在第 2 次循环以后也可有助于充放电反应。即，小的粒子侧主要可以作为初次充放电的效率调整剂

发挥功能,大的粒子侧可以作为第 2 次循环以后的锂供给材料发挥功能。有必要根据负极 103 的初次充放电效率和第 2 次循环以后的充放电效率来特别地调整大的一侧的粒度(峰位置)与小的一侧的粒度比率(峰比率)。大的一侧的粒度分布还可具有梯度。特别优选的粒度分布的峰顶优选至少存在于 $0.5\ \mu\text{m} \sim 15\ \mu\text{m}$ 和 $20\ \mu\text{m} \sim 100\ \mu\text{m}$ 。粒子过小或过大时,正极 105 的制造变难。优选的峰强度比(最大侧的粒度的峰)/(最小侧的粒度的峰)为 $0.1 \sim 1$ 。

[0046] 粒度分布可以在制作负极活性物质层 103b 时,利用激光衍射法对原料的锂铜氧化物及铜氧化物进行分析。在测定时,溶剂可以使用 NMP。测定前进行 10 分钟的使用了超声波的分散。测定后,可以直接将峰顶提取。

[0047] 从将锂连续地供给至负极 103 的观点出发,在以 M_c 表示正极活性物质层 105b 中的复合金属锂氧化物的摩尔数、以 M_{Cu} 表示锂铜氧化物的摩尔数时,优选满足 $0.01 \leq (M_{Cu}/M_c) \leq 0.5$ 的关系。正极活性物质层 105b 中的 M_{Cu}/M_c 小于 0.01 时,由于锂铜氧化物的存在量过少,因此几乎无法体现作为效率调整剂的功能。另外,超过 0.5 时,由于正极的初次充放电效率低于负极 103 的初次充放电效率,因此不优选。更优选的 M_{Cu}/M_c 的范围为 $0.05 \sim 0.30$ 。

[0048] 复合金属锂氧化物的摩尔数 M_c 和锂铜氧化物的摩尔数为使用扫描型电子显微镜-能量色散 X 射线光谱法 (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy :SEM-EDX) 以倍率 3000 倍对从非水电解质二次电池 100 中取出的正极 105 的正极活性物质层 105b 进行观察,之后通过 EDX 在 5 个视野内进行元素映射 (elemental mapping),调查各元素组成。元素映射优选是对正极 105 进行 5 等分、在其中央部进行而求得平均值。

[0049] 作为导电剂,可举出乙炔黑、炭黑、石墨等。

[0050] 作为粘结材料的具体例子,例如可使用聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏氟乙烯 (PVdF)、乙烯-丙烯-二烯共聚物 (EPDM)、苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 等。

[0051] 为了获得良好的大电流放电特性和循环寿命,正极活性物质、导电剂及粘结剂的配合比例优选设定为:正极活性物质为 80 质量%~95 质量%、导电剂为 3 质量%~18 质量%、粘结剂为 2 质量%~7 质量%的范围。

[0052] 作为正极集电体 105a,可以使用多孔质结构的导电性基板或无孔的导电性基板。集电体的厚度优选为 $5\ \mu\text{m} \sim 20\ \mu\text{m}$ 。其原因在于,为该范围时可以获得电极强度和轻量化的平衡。

[0053] 正极 105 例如如下制作:将活性物质、导电剂及粘结剂悬浮在通用的溶剂中而制备浆料,将该浆料涂布在正极集电体 105a 上并进行干燥,其后实施加压,从而制作。正极 105 还可通过将活性物质、导电剂及粘结剂形成为颗粒状,制成正极活性物质层 105b,将其形成于正极集电体 105a 上,从而制作。

[0054] 3) 负极 103

[0055] 负极 103 具有将含有负极材料的负极活性物质层 103b 承载于负极集电体 103a 的一面或两面的结构。

[0056] 负极活性物质层 103b 中,作为负极活性物质,优选至少含有 1 种以上的硅、含硅氧化物、锡、含锡氧化物。

[0057] 对于负极活性物质层 103b 内的负极活性物质,优选为至少硅、含硅氧化物、锡、含锡氧化物中的 1 种以上。含硅氧化物是指 SiO_α ($0 < \alpha \leq 2$),也可以是 Si 析出至 SiO_x 表面的形态。含锡氧化物是指 SnO_β ($0 < \beta \leq 2$),也可以同样是 Sn 析出的形态。另外,为了改善活性物质自身的循环性能,也可对微少量的异种元素进行置换。进而,还可用碳将这些含硅氧化物及含锡氧化物的周围覆盖。

[0058] 正极活性物质层 105b 中的氧化铜的摩尔数 (M_{CuO}) 及负极活性物质层 103b 中的硅、含硅氧化物、锡、含锡氧化物的总摩尔数 (M_{SiSn}) 的摩尔比 $M_{\text{CuO}}/M_{\text{SiSn}}$ 优选满足 $0.5 \leq M_{\text{CuO}}/M_{\text{SiSn}} \leq 1.0$ 的关系。通过规定 M_{CuO} 与 M_{SiSn} 的比率,可以在循环中将锂适当地供给至充放电效率差的氧化硅复合负极。该比率除了调整正极活性物质层 105b 及负极活性物质层 103b 的 CuO 及 SiO 量之外,还可通过正极 105 的涂布量和负极的涂布量比率来进行调整。

[0059] 该 $M_{\text{CuO}}/M_{\text{SiSn}}$ 超过 1.0 时,锂被过剩地供给至负极 103,在安全性上不优选。另外,当 $M_{\text{CuO}}/M_{\text{SiSn}}$ 不足 0.5 时,从正极 105 供给至负极 103 的锂容易变得不足。优选的范围为 0.5 ~ 0.7。

[0060] 对于正极活性物质层 105b 中的氧化铜的摩尔数 (M_{CuO}) 及负极活性物质层 103b 中的硅、含硅氧化物、锡、含锡氧化物的总摩尔数 (M_{SiSn}),使用扫描型电子显微镜-能量色散 X 射线光谱法 (Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy: SEM-EDX) 以倍率 3000 倍对从非水电解质二次电池 100 中取出的正极 105 的正极活性物质层 105b 进行观察,之后通过 EDX 在 5 个视野内进行元素映射,调查各元素组成。元素映射优选通过对正极 105 进行 5 等分而在其中央部进行从而求得平均值。

[0061] 负极导电剂通常使用碳质材料。碳质材料只要是碱金属的嵌入性和导电性这两种特性高的材料即可。碳质材料的例子包括乙炔黑或炭黑,也可以是结晶性高的石墨。

[0062] 粘结剂的例子包括聚四氟乙烯 (PTFE)、聚偏氟乙烯 (PVdF)、氟系橡胶、乙烯-丁二烯橡胶 (SBR)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE)、羧甲基纤维素 (CMC)、聚酰亚胺 (PI)、聚丙烯酰亚胺 (PAI)。

[0063] 负极活性物质层 103b 中的负极活性物质、导电剂及粘结剂的配合比例优选设定为:负极活性物质为 70 质量%~95 质量%、导电剂为 0 质量%~25 质量%、粘结剂为 2 质量%~10 质量%。最终负极活性物质层 103b 内的硅元素及锡元素相对于碳元素的原子比优选为 5%~80%。

[0064] 4) 电解质

[0065] 作为电解质,可以使用非水电解液、电解质含浸型聚合物电解质、高分子电解质或无机固体电解质。

[0066] 非水电解液是通过将电解质溶解在非水溶剂中所制备的液体状电解液,其保持在电极组中的空隙中。

[0067] 作为非水溶剂,优选使用以碳酸亚丙酯 (PC) 或碳酸亚乙酯 (EC) 与比 PC 或 EC 的粘度低的非水溶剂 (以下称为第 2 溶剂) 的混合溶剂为主体的非水溶剂。

[0068] 作为第 2 溶剂,例如优选链状碳,其中可举出碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (MEC)、碳酸二乙酯 (DEC)、丙酸乙酯、丙酸甲酯、 γ -丁内酯 (BL)、乙腈 (AN)、乙酸乙酯 (EA)、甲苯、二甲苯或乙酸甲酯 (MA) 等。这些第 2 溶剂能够以单独或者 2 种以上的混合物的形态进行使用。特别是,第 2 溶剂更优选供电子数为 16.5 以下。

[0069] 第 2 溶剂的粘度在 25℃ 下优选为 2.8cmp 以下。混合溶剂中的碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯的配合量以体积比率计优选为 1.0%~80%。更优选的碳酸亚乙酯或碳酸亚丙酯的配合量以体积比率计为 20%~75%。

[0070] 作为非水电解液中含有的电解质,例如可举出高氯酸锂 (LiClO_4)、六氟化磷酸锂 (LiPF_6)、硼氟化锂 (LiBF_4)、六氟化砷酸锂 (LiAsF_6)、三氟甲磺酸锂 (LiCF_3SO_3)、二(三氟甲磺酰)亚胺锂 [$\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$] 等锂盐(电解质)。其中,优选使用 LiPF_6 、 LiBF_4 。

[0071] 电解质相对于非水溶剂的溶解量优选为 0.5mol/L~2.0mol/L。

[0072] 5) 隔膜 104

[0073] 使用非水电解液时及使用电解质含浸型聚合物电解质时,可以使用隔膜 104。隔膜 104 使用多孔质隔膜。作为隔膜 104 的材料,例如可以使用含有聚乙烯、聚丙烯或聚偏氟乙烯(PVdF)的多孔质膜、合成树脂制无纺布等。其中,聚乙烯或聚丙烯或者由这两者构成的多孔质膜由于可以提高二次电池的安全性,因此是优选的。

[0074] 隔膜 104 的厚度优选设定为 30 μm 以下。厚度超过 30 μm 时,有正负极之间的距离增大、内部电阻增大的担心。另外,厚度的下限值优选设定为 5 μm 。当使厚度不足 5 μm 时,有隔膜 104 的强度明显降低、容易发生内部短路的担心。厚度的上限值更优选设定为 25 μm , 下限值更优选设定为 1.0 μm 。

[0075] 隔膜 104 在 120℃ 的条件下放置 1 小时的热收缩率优选为 20% 以下。热收缩率超过 20% 时,因加热引起短路的可能性增大。热收缩率更优选设定为 15% 以下。

[0076] 隔膜 104 优选多孔度为 30%~70% 的范围。其原因是由于以下的理由。当使多孔度不足 30% 时,在隔膜 104 中有难以获得高的电解质保持性的担心。另一方面,当多孔度超过 70% 时,有无法获得充分的隔膜 104 强度的担心。多孔度的更优选范围为 35%~70%。

[0077] 隔膜 104 优选空气透过率为 500 秒/100 cm^3 以下。空气透过率超过 500 秒/100 cm^3 时,有在隔膜 104 中难以获得高的锂离子移动度的担心。另外,空气透过率的下限值为 30 秒/100 cm^3 。其原因在于,当使空气透过率不足 30 秒/100 cm^3 时,有无法获得充分的隔膜 104 强度的担心。

[0078] 空气透过率的上限值更优选设定为 300 秒/100 cm^3 , 下限值更优选设定为 50 秒/100 cm^3 。

[0079] (第 2 实施方式)

[0080] 第 2 实施方式的非水电解质二次电池 100 除了正极 105 和负极 103 以外,与第 1 实施方式的非水电解质二次电池 100 同样。第 2 实施方式的正极 105 和负极 103 的构成的多数与第 1 实施方式的正极 105 和负极 103 共通,因此对于共通的构成省略其说明。

[0081] 2) 正极 105

[0082] 正极活性物质层 105b 内优选含有锂铜复合氧化物和复合金属锂氧化物中的至少 1 种以上。锂铜复合氧化物可以是以 Li_2CuO_2 为主相,为 $\text{Li}_{2-x}\text{CuO}_2$ 、 CuO 的混合。另外,为了提高 Li_2CuO_2 的热稳定性,还可以是 Cu 元素中的一部分被异种元素置换的 $\text{Li}_2\text{Ni}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_2$ 的化合物。当对含有这些物质的正极 105 进行充电时,在充电反应的过程中,铜离子溶出至电解液中,扩散至相对的负极活性物质层 103b 中。通过正极活性物质层 105b 与负极活性物质层 103b 直接地相对,铜离子高效地向相对面扩散,铜或铜氧化物、铜复合氧化物可以以合适的形态堆积在负极活性物质层 103b 表面上。复合金属锂氧化物是指含有过渡金属的

锂复合氧化物。如果列举的话,包括锂锰复合氧化物(例如 LiMn_2O_4 或 LiMnO_2)、锂镍复合氧化物(例如 LiNiO_2)、锂钴复合氧化物(LiCoO_2)、磷酸铁锂化合物(LiFePO_4)、用其他金属将过渡金属部分置换的锂镍钴锰复合氧化物(例如 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2, x+y+z=1$)、锂锰钴复合氧化物(例如 $\text{LiMn}_{2-x}\text{Co}_x\text{O}_4, 0 \leq x \leq 1$)、锂复合磷酸化合物(例如 $\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4, 0 \leq x \leq 1$)。

[0083] 正极活性物质层 105b 的铜原子量比优选为 0.1%~10%。包括正极活性物质层 105b 中含有的活性物质、导电剂及粘结剂在内的铜原子量比优选是所观测的元素中的 0.1%~10%。小于 0.1% 时,难以将铜从正极 105 供给至负极 103。另外,当铜原子量比超过 10% 时,有铜过剩地析出至负极 103、贯通隔膜 104 而引起内部短路的担心。更优选的铜原子量比为 1%~5%。就上述以外的特征(晶面指数的峰强度比、粒度分布、活性物质的摩尔比等)而言,优选第 2 实施方式的正极 105 为与第 1 实施方式的正极 105 通用的构成。

[0084] 正极活性物质层 105b 的铜原子量比通过使用电感耦合等离子体质谱法(Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry:ICP-MS)对正极活性物质层进行分析来求得。

[0085] 3) 负极 103

[0086] 第 2 实施方式的负极活性物质层 103b 上的负极活性物质层 103b 的表面积的 5%~95% 存在选自铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的至少 1 种以上是优选的。通过这些物质存在于负极活性物质层 103b 的表面的一部分,含有氧化物的负极活性物质层 103b 的导电性提高,改善了大电流放电特性。

[0087] 发明人等以同样的效果为目的,将铜以外的铁、镍、锰或钴按照存在于负极活性物质层 103b 表面的 5%~95% 的方式来形成。但是确认了:铜以外的所述金属不仅不会体现放电特性的效果,相反放电特性会变差或寿命特性变差。铁、镍、锰、钴和铜中,铜有效的原因仍不清楚。

[0088] 另外,作为铜以外还可含有铜氧化物、铜复合氧化物。铜氧化物具体地可举出 CuO 、 Cu_2O 等,对于铜复合氧化物,在 Cu 的元素的一部分中含有 Ni 等异种元素的 $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x)\text{O}$ ($0 < x < 1$)、或者在氧化物离子中含有 F(氟)或包括 Cu、O、F、P(磷)等元素的化合物也包括在内。含有上述铜氧化物、铜复合氧化物等时,其存在比例虽无特别指定,但相对于金属铜优选为 50% 以下 1% 以上。铜氧化物或铜复合氧化物由于电子传导性原本低,因此当超过 50% 存在时,本来的改善效果减弱,但理由还不确定,当存在 50% 以下时,一般来说有助于改善由存在于负极表面的电解液还原分解所产生的有机系皮膜内的锂离子传导。

[0089] 当负极活性物质层 103b 上的选自铜或铜氧化物、铜复合氧化物中的至少 1 种以上低于负极活性物质层 103b 的表面积的 5% 时,难以充分地表现大电流时的放电特性及快速充电性能。当形成于负极活性物质层 103b 表面上的选自铜或铜氧化物、铜复合氧化物中的至少 1 种以上超过负极活性物质层 103b 的表面积的 95% 时,在负极活性物质层 103b 中插入和脱嵌锂时,会阻碍锂离子的扩散。其结果是,不仅会损害大电流时的放电特性及快速充电性能,而且有金属锂析出至负极表面的担心。因此,优选选自铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的至少 1 种以上存在于负极活性物质层 103b 的表面积的 5%~95% 中。上述范围的更优选的范围为 10%~70%,更优选的范围为 15%~60%。

[0090] 存在于负极活性物质层 103b 上的负极活性物质层 103b 的表面积上的选自铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的至少 1 种以上存在的比例用以下方法计算。对负极活性物质

层 103b 进行 50 份分割,将其中中央部的 $1\text{cm}\times 1\text{cm}$ 区域放大至 3000 倍,使用扫描型电子显微镜-能量色散 X 射线光谱法进行表面的分析。Cu 存在的区域设为在 SEM-EDX 中存在选自铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的至少 1 种以上的区域,Cu 不存在的区域同样设为在 SEM-EDX 中不存在铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的任一种的区域。由 50 区域内测定的结果的平均值计算 Cu 的存在面积比,将其面积比作为存在于负极活性物质层 103b 上的负极活性物质层 103b 的表面积上的选自铜、铜氧化物和铜复合氧化物中的至少 1 种以上所存在的比例。

[0091] 为了在负极活性物质层 103b 表面上形成选自铜或铜氧化物、铜复合氧化物中的至少 1 种以上,例如可举出下述方法:将铜短时间蒸镀在未充电状态的负极 103 上,在调整了氧浓度的气氛中施加数小时的热处理,在正极 105 的活性物质内添加锂铜氧化物。尽管将铜直接蒸镀在未充电状态的负极 103 上,但通过调整蒸镀时间和热处理时间,可以控制铜或铜氧化物、铜复合氧化物的堆积量、即负极活性物质层 103b 表面上的每单位面积的铜或铜氧化物、铜复合氧化物的形成比例。作为正极 105 的活性物质而使用锂铜氧化物时,非水电解质二次电池 100 内含有的微量的水分与锂铜氧化物发生反应,铜离子从正极 105 中溶出至非水电解液中。所溶出的铜离子扩散至负极 103 侧,与负极 103 的氧化物及电解液中的支持盐进行反应而在层表面上堆积铜或铜氧化物、铜复合氧化物。铜或铜氧化物、铜复合氧化物的堆积量、即负极活性物质层 103b 表面上的每单位面积的铜或铜氧化物、铜复合氧化物的形成比例可通过改变电池制作后的老化处理的条件来进行控制。老化处理具体地说通过将电池调整至某个充电深度(State of Charge ;SOC),放置在一定温度下、一定期间来进行。

[0092] 锂铜氧化物是指主成分以组成式 Li_2CuO_2 表示的物质。锂铜氧化物以外还考虑了氧化铜(CuO 、 Cu_2O)等,但氧化铜单质几乎得不到效果。对于 Li_2CuO_2 ,为了赋予电子导电性,也可对正极 105 的活性物质粒子表面实施碳涂覆或用微量金属对晶体结构中的 Cu 进行置换。另外,为了抑制电解液等的表面反应,还可在 Li_2CuO_2 表面上涂覆 MgO 、 ZrO_2 等各种氧化物。

[0093] 作为铜的供给源,还考虑了作为负极的负极集电体 103a 的铜箔等。发明人们探讨了利用负极 103 的铜箔而将其堆积的技术,但由于被负极活性物质层 103b 覆盖,因此堆积时间相当需要时间,无法以合适的形态将其堆积。

[0094] 铜或铜氧化物、铜复合氧化物存在于负极活性物质层 103b 上的区域和不存在的区域这两者优选存在于负极活性物质层 103b 的表面上。铜或铜氧化物、铜复合氧化物不存在于负极活性物质层 103b 上的区域由于作为锂离子在负极活性物质层 103b 表面上的扩散路径发挥功能,因此可以维持良好的大电流时的放电特性及快速充电性能。同时,铜或铜氧化物、铜复合氧化物存在于负极活性物质层 103b 上的区域可以有助于因负极活性物质层 103b 中的电子传导性提高所带来的顺利的放电反应。

[0095] 确认铜或铜氧化物、铜复合氧化物存在于负极活性物质层 103b 上的区域和不存在的区域的方法是使用扫描型电子显微镜-能量色散 X 射线光谱法(Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy ;SEM-EDX)、以倍率 3000 倍进行观察,之后通过 EDX 在 50 个视野内进行元素映射,调查各元素组成。元素映射是对负极 103 进行 50 等分而测定其中央部。

[0096] 存在于负极活性物质层 103b 上的铜或铜氧化物、铜复合氧化物的最大厚度优选

为 1nm ~ 100nm。这里,最大厚度是指距离负极活性物质层 103b 的表面的铜或铜氧化物、铜复合氧化物的厚度。当使存在于负极活性物质层 103b 上的铜或铜氧化物、铜复合氧化物的最大厚度小于 1nm 时,因所期待的电子传导性提高所带来的顺利的放电反应变难。存在于负极活性物质层 103b 上的铜或铜氧化物、铜复合氧化物的最大厚度超过 100nm 时,有选自铜或铜氧化物、铜复合氧化物中的至少 1 种以上贯通正极 105、负极 103 之间的隔膜 104 而引起内部短路的担心。

[0097] 对于存在于负极活性物质层 103b 上的铜或铜氧化物、铜复合氧化物的最大厚度,通过使用 X 射线光电子光谱法 (X-ray Photoelectron Spectroscopy :XPS) 对负极活性物质层 103b 的表面进行分析,测定来自于铜或铜氧化物、铜复合氧化物的元素与来自于负极活性物质层 103b 的元素的边界,从而可以测定铜或铜氧化物、铜复合氧化物的厚度。最大厚度是对从非水电解质二次电池 100 中取出的负极 103 进行 10 等分、测定其中央部时的最大厚度。第 2 实施方式中,对于上述以外的特征 (负极活性物质、 M_{CuO}/M_{SiSn} 或负极活性物质层 103b 的组成比等),与第 1 实施方式的负极 103 相关的特征通用。在厚度测定中,通过进行蚀刻,一边进行挖掘一边实施 XPS 测定,从而获得。蚀刻时间与深度的相关性设为与 SiO_2 基板相同。测定时,相对于深度方向铜的信号减少。将信号为检测极限以下时的厚度作为最大厚度。

[0098] (第 3 实施方式)

[0099] 接着,对使用了上述非水电解质二次电池 100 的电池包进行说明。

[0100] 第 3 实施方式所涉及的电池包具有一个以上的上述实施方式所涉及的非水电解质二次电池 100 (即单电池)。单电池作为电池包的电池 (cell) 使用。当电池包中含有多个单电池时,各单电池以串联、并联或者串联和并联的方式电连接而进行配置。

[0101] 参照图 3 的概念图及图 4 的方块图,对电池包 200 进行具体的说明。图 3 所示的电池包 200 中,作为单电池 201 而使用图 1 所示的扁平型非水电解质液电池 100。

[0102] 多个单电池 201 按照向外部延伸的负极端子 202 及正极端子 203 都在相同方向对齐的方式进行层叠,利用粘接胶带 204 进行捆紧,从而构成组电池 205。这些单电池 201 如图 4 所示相互以串联的方式电连接。

[0103] 印制电路布线基板 206 与负极端子 202 及正极端子 203 延伸出来的单电池 201 侧面相对地配置。印制电路布线基板 206 上如图 4 所示搭载有热敏电阻 207、保护电路 208 及向外部设备的通电用端子 209。其中,在与组电池 205 相对的保护电路基板 206 的面上,为了避免与组电池 205 的布线发生不必要的连接,安装有绝缘板 (未图示)。

[0104] 正极侧引线 210 连接在位于组电池 205 的最下层的正极端子 203 上,其前端插入在印制电路布线基板 206 的正极侧连接器 211 中而进行电连接。负极侧引线 212 与位于组电池 205 的最上层的负极端子 202 连接,其前端插入在印制电路布线基板 206 的负极侧连接器 213 中而进行电连接。这些连接器 211、213 通过形成于印制电路布线基板 206 的布线 214、215 而与保护电路 208 连接。

[0105] 热敏电阻 207 是为了检测单电池 205 的温度而使用,将其检测信号发送至保护电路 208。保护电路 208 可以在规定的条件下将保护电路 208 与向外部设备的通电用端子 209 之间的正极侧布线 216a 及负极侧布线 216b 切断。规定的条件是指例如热敏电阻 207 的检测温度达到规定温度以上的时刻。另外,规定的条件是指检测到了单电池 201 的过充电、过

放电、过电流等的时刻。该过充电等的检测对各个单电池 201 或单电池 201 全体进行。检测各个单电池 201 时,可以检测电池电压,也可以检测正极电位或负极电位。为后者时,在各个单电池 201 中插入用作参比电极的锂电极。为图 3 及图 4 时,在单电池 201 上分别连接用于检测电压的布线 217,通过这些布线 217 将检测信号发送至保护电路 208。

[0106] 在除了正极端子 203 及负极端子 202 突出的侧面之外的组电池 205 的三个侧面上分别配置由橡胶或树脂形成的保护片材 218。

[0107] 组电池 205 与各保护片材 218 及印制电路布线基板 206 一起收纳在收纳容器 219 内。即,在收纳容器 219 的长边方向的两个内侧面和短边方向的内侧面上分别配置保护片材 218,在短边方向的相反侧的内侧面上配置印制电路布线基板 206。组电池 205 位于由保护片材 218 及印制电路布线基板 206 围成的空间内。盖 320 安装在收纳容器 219 的上面。

[0108] 另外,在组电池 205 的固定中还可代替粘接胶带 204 而使用热收缩带。此时,在组电池的两侧面上配置保护片材,在缠绕热收缩带后,使热收缩带热收缩而捆扎组电池。

[0109] 图 3、图 4 示出了串联连接单电池 201 的形态,但为了增大电池容量也可以是并联连接,或者也可组合串联连接和并联连接。还可将组装好的电池包进一步串联、并联地连接。

[0110] 根据以上记载的本实施方式,通过具备上述实施方式中的具有优异的充放电循环性能的非水电解质二次电池 100,可以提供具有优异的充放电循环性能的电池包。

[0111] 另外,电池包的形态可以根据用途而适当变更。电池包的用途优选需要小型且大容量的用途。具体地说,可举出智能手机、数码相机的电源用或者二轮~四轮的混合动力汽车、二轮~四轮的电动汽车、助力自行车等车载用。

[0112] 以下举出具体的实施例(在各实施例中说明的各种条件下具体地制作图 1 中说明的电池的例子),对其效果进行叙述。但并非限定于这些实施例。

[0113] (实施例 1)

[0114] <正极的制作>

[0115] 以下记载锂铜氧化物及铜氧化物的调制方法。按照摩尔比达到 1:1 的方式称量碳酸锂 (Li_2CO_3) 和氧化铜 (CuO),在玛瑙研钵内充分地混合。之后,将混合物装入到氧化铝制坩埚内,在气氛烧结炉中进行烧结、合成。在热处理前使炉内达到充分真空,之后一边以 4:1 (0.5 ~ 1.0 升/分钟) 流入不活泼气体 (Ar, 氮等) 与氧的混合气体,一边升温,在 900°C 下保持 10 小时之后,通过自然冷却降低至室温。通过适当调整成为锂源的锂化合物种、混合气体比率和烧成温度、粉碎条件,可以调整 Li_2CuO_2 与 CuO 的组成比、结晶性、粒度分布,除此之外,还可通过后述的出库调整前的充放电条件以及老化来进行调整。另外,烧成操作进行 2 次以上以促进充分的反应。

[0116] 利用粒径分布测定装置测定所制作的锂铜氧化物与铜氧化物的混合物的粒度分布。其结果是获得了具有 2 个峰的粒度分布。读取各个峰顶,结果是:小的粒子侧为 2.5 μm 、大的粒子侧为 25 μm 。

[0117] 将作为活性物质的锂镍锰钴复合氧化物 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$) 粉末 60 质量%、锂铜氧化物及铜氧化物的混合粉末 30 质量%、乙炔黑 5 质量%和聚偏氟乙烯 (PVdF) 5 质量%添加在 N-甲基吡咯烷酮中进行混合,制备浆料。将该浆料涂布在厚度 15 μm 的铝箔(集电体)上,并进行干燥,然后进行加压,从而制作具有密度 3.2g/cm³ 的正极活性物质层的正极。

[0118] <负极的制作>

[0119] 首先,将混合烧结了硅氧化物粉末 (SiO) 50 质量%和硬碳粉末 50 质量%而得到的复合粒子形态的氧化硅复合粉末 90 质量%和聚酰亚胺 (PI) 10 质量%添加在 NMP 中进行混合,制备浆料。将该浆料涂布在厚度 12 μm 的铜箔上并进行干燥,进行加压后,在氩气中、500 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 8 小时,从而制作具有密度 1.6g/cm³ 的负极活性物质层的负极。

[0120] <电极组的制作>

[0121] 按顺序分别层叠所述正极、由聚乙烯制多孔质膜构成的隔膜、所述负极及所述隔膜之后,按照所述负极位于最外周的方式卷绕成涡旋状,制作电极组。

[0122] <非水电解液的制备>

[0123] 按照以体积比计达到 1 :2 的方式将碳酸亚乙酯 (EC) 与碳酸甲乙酯 (MEC) 混合,制成混合溶剂。在该混合溶剂中以 1.0 摩尔 /L 溶解六氟化磷酸锂 (LiPF₆),制备非水电解液。

[0124] <非水电解质二次电池的制备>

[0125] 将所述电极组及所述非水电解液分别收纳在不锈钢制的有底圆筒状容器内。接着,将负极引线的一端与电极组的负极连接,将另一端与兼作负极端子的有底圆筒状容器连接。接着,准备在中央嵌有正极端子的绝缘封口板。将正极引线的一端与正极端子连接,将另一端与电极组的正极连接,之后将绝缘封口板与容器的上部开口部进行敛缝加工,从而组装具有所述图 1 所示结构的圆筒形非水电解质二次电池。

[0126] 在 0.2C 速率、25 $^{\circ}\text{C}$ 环境下以 4.2V 对所得的非水电解质二次电池进行充电,之后以 0.2C 速率放电至达到 2V。反复该循环 3 次之后,以 1C 速率充电至达到 4.5V。之后,在 35 $^{\circ}\text{C}$ 环境下储存 1 日 (老化处理)。老化结束后,在 25 $^{\circ}\text{C}$ 环境下以 1C 速率在 4.2V-2V 的范围内反复充放电 1 次,作为出库调整时的容量。

[0127] 在不活泼气氛 (Ar 气) 下对所制作的电池、相同条件的电池进行解体,实施以下的测定。将经解体的正极材料取出,使用 X 射线衍射测定计算 Li₂CuO₂ 的 010 面和 CuO 的 002 面的峰强度以及峰强度比 d(002)/d(010)。其中,在成为 $2\theta/\theta = 10^{\circ} \sim 90^{\circ}$ (0.2 $^{\circ}$ / min.) 的测定条件下,读取相对应的峰顶的值,计算峰强度比,结果为 0.35。

[0128] 在计算锂复合氧化物的摩尔数 (M_c) 和锂铜氧化物的摩尔数 (M_{Cu}) 时,使用扫描型电子显微镜以 3000 倍观察正极电极,之后通过 EDX 在 5 个视野内进行元素映射,调查各元素组成。其结果是摩尔比 M_{Cu}/M_c 为 0.05。

[0129] 在计算正极活性物质层中的氧化铜的摩尔数 (M_{CuO}) 及负极活性物质层中的硅氧化物的摩尔数 (M_{SiSn}) 时,使用扫描型电子显微镜以 3000 倍观察正极电极及负极电极,之后通过 EDX 在 5 个视野内进行元素映射,调查各元素组成,结果是 M_{CuO}/M_{SiSn} 为 0.81。

[0130] (实施例 2-6)

[0131] 一边按照达到表 1 的构成的方式适当调整正极及负极,一边与实施例 1 同样地制作非水电解质二次电池。

[0132] (比较例 1-3)

[0133] 一边按照达到表 1 的构成的方式适当调整正极及负极电极,一边与实施例 1 同样地制作非水电解质二次电池。

[0134] 表 1

[0135]

	Li_2CuO_2 和 CuO 的合成方法	粒度分布 (峰顶的最小侧粒径和最大侧粒径)	负极种类	出库前充电电压和老化处理
实施例1	起始原料: Li_2CO_3 烧成方法: $900^\circ\text{C} / 10\text{h}$ 烧成气氛: $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$	峰的数量: 2 ($2.5\mu\text{m} / 25\mu\text{m}$)	SiO (50 wt%) 硬碳 (50 wt%)	4.5V 充电 35°C 1天
实施例2	起始原料: $\text{LiOH}, \text{Li}_2\text{CO}_3$ 烧成方法: $750^\circ\text{C} / 12\text{h}$ 烧成气氛: $\text{Ar} : \text{O}_2 = 2 : 1$	峰的数量: 3 ($15\mu\text{m} / 28\mu\text{m}$)	Si, SiO (80 wt%) 石墨 (20 wt%)	4.35V 充电 45°C 半天
实施例3	起始原料: Li_2CO_3 烧成方法: $900^\circ\text{C} / 10\text{h}$ 烧成气氛: $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$	峰的数量: 4 ($2.5\mu\text{m} / 100\mu\text{m}$)	$\text{Si}, \text{SiO}, \text{SiO}_2$ (80 wt%) 硬碳 (20 wt%)	4.25V 充电 35°C 半天
实施例4	起始原料: Li_2CO_3 烧成方法: $900^\circ\text{C} / 10\text{h}$ 烧成气氛: $\text{Ar} : \text{O}_2 = 1 : 1$	峰的数量: 3 ($2.5\mu\text{m} / 30\mu\text{m}$)	$\text{Si}, \text{SiO}_{1.8}$ (40 wt%) 石墨 (60 wt%)	4.4V 充电 45°C 1.5天
实施例5	起始原料: Li_2CO_3 烧成方法: $900^\circ\text{C} / 10\text{h}$ 烧成气氛: $\text{Ar} : \text{O}_2 = 1 : 1$	峰的数量: 4 ($1.5\mu\text{m} / 25\mu\text{m}$)	$\text{Si}, \text{SiO}, \text{SiO}_2$ (90 wt%) 硬碳 (10 wt%)	4.3V 充电 30°C 1天
实施例6	起始原料: LiCl 烧成方法: $800^\circ\text{C} / 10\text{h}$ 烧成气氛: $\text{Ar} : \text{O}_2 = 4 : 1$	峰的数量: 3 ($0.5\mu\text{m} / 53\mu\text{m}$)	Si, SiO_2 (60 wt%) 石墨 (50 wt%)	4.3V 充电 35°C 1天
比较例1	未添加 Li_2CuO_2 和 CuO	无	石墨	无
比较例2	未添加 Li_2CuO_2 和 CuO	无	SiO (50 wt%) 硬碳 (50 wt%)	无
比较例3	起始原料: Li_2CO_3 烧成方法: 600°C 烧成气氛: O_2	峰的数量: 1 ($25\mu\text{m}$)	SiO (50 wt%) 硬碳 (50 wt%)	无

[0136] 对于实施例 1-6 及比较例 1-3 的电池实施容量确认。将以比较例 1 作为 1 时的各个容量示于表 2。

[0137] 表 2

[0138]

	Li_2CuO_2 与 CuO 的强度比 $d(002)/d(010)$	复合金属锂 氧化物的摩尔数 与锂铜氧化物的 摩尔数比 $M_{\text{Cu}}/M_{\text{C}}$	氧化铜与 硅氧化物的 摩尔比 $M_{\text{CuO}}/M_{\text{SiSn}}$	容量	第20次循环的 维持率
实施例1	0.35	0.05	0.81	1.41	93%
实施例2	0.10	0.30	0.50	1.46	95%
实施例3	0.35	0.01	0.70	1.56	92%
实施例4	0.40	0.50	1.00	1.36	95%
实施例5	0.25	0.25	0.62	1.48	98%
实施例6	0.50	0.20	0.63	1.28	90%
比较例1	无	无	无	1.00	98%
比较例2	无	无	无	0.78	68%
比较例3	1.53	0.75	1.48	1.42	67%

[0139] 与比较例 1 的一般的锂离子二次电池的构成相比, 实施例 1-6 的容量大接近

1.3 ~ 1.5 倍。另一方面,即使负极含有硅氧化物,当正极含有锂铜氧化物等时,由于充放电效率的差异,与比较例 1 相比,容量变小。

[0140] 之后,在 25℃ 环境下以 1C 速率反复 20 次的充放电试验,计算第 20 次容量相对于第 1 次的容量的容量维持率,汇总于表 2。确认了:实施例 1-6 与比较例 2、3 相比,容量劣化均小,是与比较例 1 同等的水平。这认为是本发明效果所带来的。

[0141] (实施例 7)

[0142] <正极的制作>

[0143] 首先,将作为活性物质的锂镍锰钴复合氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 粉末 90 质量%、乙炔黑 5 质量%和聚偏氟乙烯 (PVdF) 5 质量%添加在 N-甲基吡咯烷酮中进行混合,制备浆料。将该浆料涂布在厚度 15 μm 的铝箔(集电体)上,并进行干燥,然后进行加压,从而制作具有密度 3.2g/cm³ 的正极活性物质层的正极。

[0144] <负极的制作>

[0145] 首先,将锡氧化物粉末 (SnO_2) 60 质量%、硬碳粉末 15 质量%、石墨粉末 20 质量%和聚酰亚胺 (PI) 5 质量%添加在 NMP 中进行混合,制备浆料。将该浆料涂布在厚度 11 μm 的铜箔(集电体)上,并进行干燥、加压,在真空气氛下实施铜的蒸镀。之后,在含有氧浓度 2 ~ 5% 的氩气中在 500℃ 下加热 8 小时,从而制作具有密度 2.0g/cm³ 的负极活性物质层的负极。

[0146] 使用所制作的正极及负极,与实施例 1 同样地组装具有 1.5Ah 容量的圆筒形非水电解质二次电池。

[0147] 在 0.2C 速率、25℃ 环境下以 4.3V 对所得的二次电池进行充电,之后以 0.2C 速率放电至达到 2V。之后,在 25℃ 环境下、以 1C 速率反复进行充放电 1 次,实施容量确认。

[0148] 在不活泼气氛下将所制作的二次电池分解,取出具有负极活性物质层的负极。由取出的负极中随机地切出 1cm × 1cm 正方形 (1cm²),进行这些样品的 XPS 测定。其结果是,在 920 ~ 940eV 的区域内确认了来自于铜、铜氧化物、铜复合氧化物的峰。该峰的位置根据测定条件、测定装置等微妙地发生变化,但大致在 930 ~ 936eV 处观察到最大的峰。

[0149] 另外,由负极中随机地切出 1cm × 1cm 正方形 (1cm²) 的样品,进而使通过扫描型电子显微镜 (SEM) 进行观察,以 3000 倍的倍率,使用能量色散 X 射线光谱法 (EDX) 随机地对 50 点实施点分析,并实施定量分析。结果可知:存在铜的浓淡及检测极限以下的位置,并存在铜的浓度高的铜或铜氧化物、铜复合氧化物存在于负极活性物质层上的区域以及铜氧化物、铜复合氧化物不存在于负极活性物质层上的区域。对 50 点的 EDX 测定位置的铜的元素比例进行平均,除以 1cm²,从而计算铜在负极的负极活性物质层表面上的覆盖面积。其结果是铜的覆盖面积为 36%。

[0150] 进而,一边对随机取出的 1cm² 的电极进行蚀刻,一边实施 XPS 测定,其结果是在 22nm 处未检测到来自于铜的信号。因此,判断铜或铜氧化物、铜复合氧化物的区域的高度为 22nm。

[0151] (实施例 8)

[0152] <正极的制作>

[0153] 首先,将作为活性物质的锂镍锰钴复合氧化物 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$) 粉末 70 质量%、锂铜氧化物 (Li_2CuO_2) 20 质量%、乙炔黑 5 质量%和聚偏氟乙烯 (PVdF) 5 质量%添加

在 N-甲基吡咯烷酮中进行混合,制备浆料。将该浆料涂布在厚度 15 μm 的铝箔(集电体)上,并进行干燥,然后进行加压,从而制作具有密度 2.9g/cm³ 的正极活性物质层的正极。

[0154] <负极的制作>

[0155] 首先,将硅氧化物粉末 (SiO₂)60 质量%、硬碳粉末 15 质量%、石墨粉末 20 质量%和聚酰亚胺 (PI)5 质量%添加在 NMP 中进行混合,制备浆料。将该浆料涂布在厚度 11 μm 的铜箔(集电体)上,进行干燥、加压,在 500°C 不活泼气氛下加热 24 小时,从而制作具有密度 2.0g/cm³ 的负极活性物质层的负极。

[0156] <电极组的制作>

[0157] 与实施例 7 同样地卷绕成涡旋状,从而制作电极组。

[0158] <非水电解液的制备>

[0159] 除了以下的老化条件以外,利用与实施例 7 同样的方法制作非水电解质二次电池。在 0.2C 速率、25°C 环境下以 4.3V 对所得的二次电池进行充电,之后以 0.2C 速率放电至达到 2V。反复该循环 3 次之后,按照使充电深度 (SOC) 达到 100% (满充电) 的方式以 1C 速率进行充电。之后,在 45°C 环境下储存 1 日(老化处理)。老化结束后,在 25°C 环境下、以 1C 速率反复进行充放电 1 次。

[0160] 在不活泼气氛下将实施了老化处理的二次电池分解,与实施例 7 同样地进行分析。由 1cm \times 1cm 正方形 (1cm²) 的电极,通过 XPS 测定在 920 ~ 940eV 的区域内确认了来自于铜、铜氧化物、铜复合氧化物的峰。通过 SEM 和 EDX 实施点分析、并实施定量分析,结果是:与实施例 6 同样可知,存在铜的浓淡及检测极限以下的位置,并存在铜的浓度高的铜或铜氧化物、铜复合氧化物存在于负极活性物质层上的区域和铜、铜氧化物、铜复合氧化物不存在于负极活性物质层上的区域。对 50 点的 EDX 测定位置的铜的元素比例进行平均,除以 1cm²,从而计算铜在负极的负极活性物质层表面上的覆盖面积。其结果是铜的覆盖面积为 48%。

[0161] 进而,一边对随机取出的 1cm² 的电极进行蚀刻,一边实施 XPS 测定,结果是在 58nm 处未检测到来自于铜的信号。因此,判断铜或铜氧化物、铜复合氧化物存在的区域的高度为 58nm。

[0162] 将经分解的二次电池的正极活性物质层取出,从集电体中削取活性物质层之后,实施 ICP 发光分析。正极中含有的铜元素比例为总元素中的 3 元素%。

[0163] (实施例 9-14)

[0164] 除了适当变更负极组成、负极铜蒸镀条件、正极组成、老化处理之外,制作与实施例 6 同样的非水电解质二次电池。与实施例 7 同样地进行 XPS、SEM-EDX。其结果是:与实施例 7 同样,铜、铜氧化物以及铜复合氧化物堆积在负极上,呈现同样的堆积形态。将结果汇总于表 3。

[0165] (比较例 4)

[0166] 除了不进行对负极活性物质层的铜蒸镀以及不在正极中混合锂铜复合氧化物以外,利用与实施例 6 同样的方法制作非水电解质二次电池。

[0167] (比较例 5-7)

[0168] 除了负极活性物质使用结晶性高的石墨以外,利用与实施例 6 同样的方法制作非水电解质二次电池。

[0169] (比较例 8)

[0170] 除了使负极活性物质层的铜蒸镀量以及正极活性物质层的铜元素量比实施例 7 及实施例 8 过剩之外,利用与实施例 7 及实施例 8 几乎同样的方法制作非水电解质二次电池。

[0171] 表 3

[0172]

	负极活性物质及其配合比例	对负极电极的蒸镀	在正极活性物质中的锂铜复合氧化物的添加以及X射线强度比	老化处理	正极中的铜元素比例	铜铜氧化物铜复合氧化物存在面积	铜铜氧化物铜复合氧化物的高度
实施例8	锡氧化物	有	无	无	检测极限以下	36%	22 nm
实施例9	锡氧化物	无	Li_2CuO_2	有	3atom%	48%	58 nm
实施例10	锡氧化物/硅氧化物 1/1	有	无	无	检测极限以下	88%	78 nm
实施例11	硅氧化物	有	无	无	检测极限以下	6%	6 nm
实施例12	锡氧化物/硅氧化物 2/1	无	Li_2CuO_2 / CuO 强度比: 0.5	有	13atom%	85%	78 nm
实施例13	硅氧化物	有	Li_2CuO_2 / CuO 强度比: 0.23	有	20atom%	95%	100 nm
实施例14	硅氧化物	无	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.3}\text{Cu}_{0.7}\text{O}_2$ / CuO 强度比: 0.3	有	0.1atom%	5%	13 nm
实施例15	锡氧化物/硅氧化物 1/7	无	Li_2CuO_2 / CuO 强度比: 0.1	有	0.7atom%	13%	1 nm
比较例4	锡氧化物/硅氧化物 1/1	无	无	无	检测极限以下	0%	未检出
比较例5	石墨	无	无	无	检测极限以下	0%	未检出
比较例6	石墨	有	无	无	3atom%	6%	14 nm
比较例7	石墨	有	Li_2CuO_2	有	7atom%	78%	83 nm
比较例8	锡氧化物	有	Li_2CuO_2	有	43atom%	99%	130 nm

[0173] 对于实施例 7-14 及比较例 4-8 的非水电解质二次电池,以 1C 速率达到 100% 充电状态,之后以 10C 速率实施放电至 2V。计算相对于 1C 速率的放电容量的容量维持率。另外,对于同样制作的实施例 7-14 及比较例 4-6 的二次电池,以 1C 速率达到 100% 充电状态,在 -20℃ 环境下储存 1 周。之后不进行充电而以 1C 速率实施放电,测定残存容量。这里,实施相对于初期容量的残存容量的比例、残存容量比的计算。将所得的结果汇总于表 4。

[0174] 仅从同时制作的实施例 9-14 及比较例 1-3 的负极切出 2cm×2cm 大小,计算每单位质量的放电容量。另外,负极放电容量使用对电极金属锂的半电池,电解液使用与实施例 6 同样的电解液。电流密度为 1mA/cm²,为 0.01V ~ 1.5V(均为 Li 基准电位)的电位范围的容量。以比较例 5 的石墨负极作为 1,计算实施例 7-14 的容量比。将所得的结果汇总于表 4。

[0175] 表 4

[0176]

	负极单电极容量 (以比较例5 为标准容量)	-20℃储藏时 的残存比 (%)	10C放电的 容量维持率 (%)
实施例8	2.91	98	68
实施例9	2.82	96	69
实施例10	3.10	92	70
实施例11	3.31	99	63
实施例12	3.05	95	68
实施例13	2.92	94	64
实施例14	3.03	98	58
实施例15	3.05	98	59
比较例4	2.95	98	42
比较例5	1.00	98	65
比较例6	0.99	97	63
比较例7	0.98	95	59
比较例8	2.20	85	65

[0177] 由实施例 7-14 和比较例 5-7 的比较确认了：通过负极使用锡氧化物、硅氧化物，与石墨的负极相比，获得了高容量。由实施例 7-14 和比较例 4 的比较确认了：通过在负极上覆盖铜化合物，改善了大电流时的放电特性。另一方面，如比较例 6、比较例 7 那样，相对于导电性原本高的石墨负极，几乎没有铜化合物的堆积和覆盖的效果或者反而变差。

[0178] 利用 -20℃ 环境下的电池储存试验获得的残存容量比与利用电池内部的化学反应产生的自放电反应相比，仅反映因内部短路所造成的半短路（日文原文为：セミショート）。负极的岛区域（被铜、铜氧化物、铜复合氧化物覆盖的位置）的高度如实施例 12 那样，接近 100nm 时，有残存容量比减小的倾向，说明在电池内部引起微小、但不损害安全性的程度的短路。比较例 8 示出了过剩地覆盖铜的体系。容易引起短路、大电流时的放电特性也不佳。

[0179] 由实施例 7 及实施例 8 的比较，在负极上预先蒸镀铜的方法以及在正极中添加锂铜复合氧化物的情况下，可确认同样的效果。如实施例 7 那样，也可将两者组合。从生产的立场出发进行考虑时，与预先在负极电极上蒸镀相比，更优选预先在正极材料中添加锂铜复合氧化物，但从本发明的观点出发可以是任一者。

[0180] 根据以上的结果可知，具有本发明的形态的非水电解液二次电池可以在增大负极容量且维持大电流的放电特性的同时，抑制内部短路。

[0181] 另外，本发明并非限定于上述实施方式原样，在实施阶段可以在不脱离其要旨的范围内对构成要素进行变形而具体化。另外，通过上述实施方式所公开的多个构成要素的

适当组合,可以形成各种发明。例如,可以从实施方式所示的全部构成要素中将数个构成要素削除。进而,还可适当组合不同实施方式中的构成要素。

100

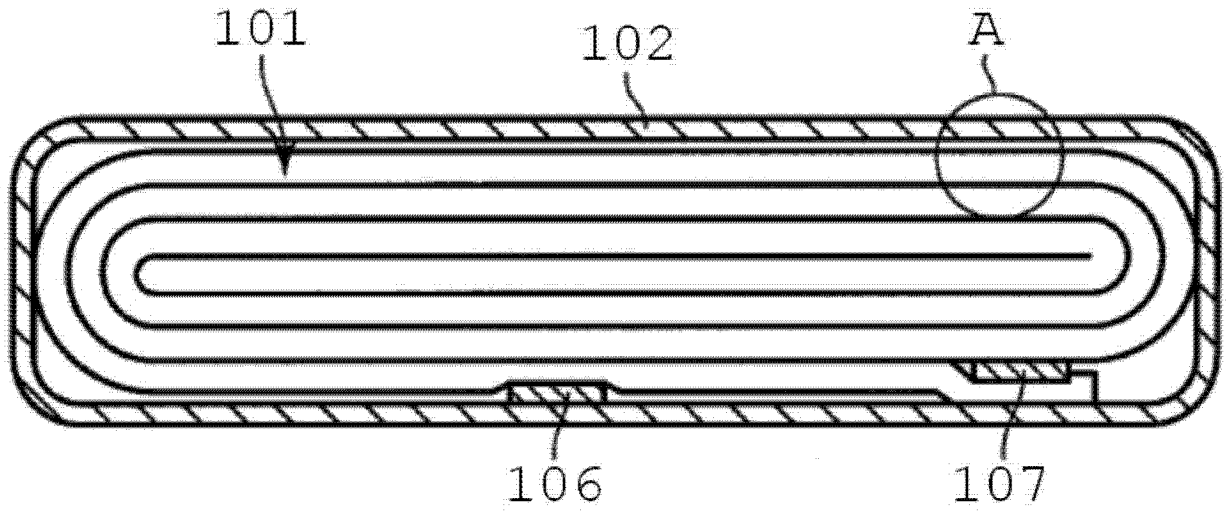


图 1

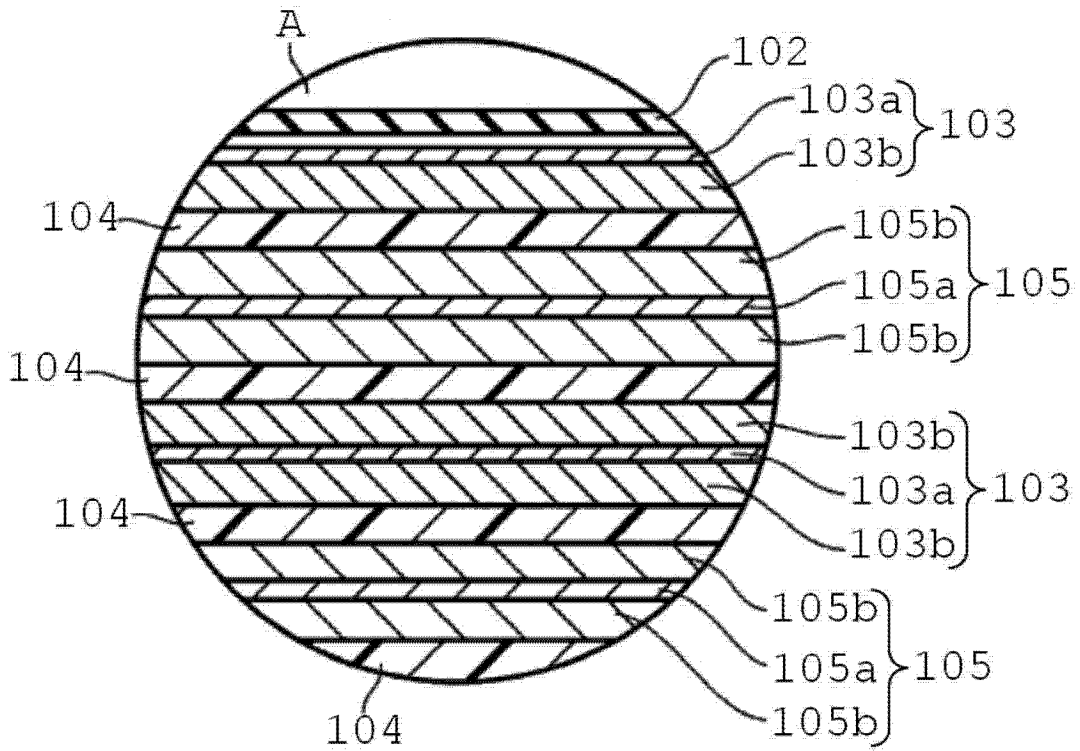


图 2

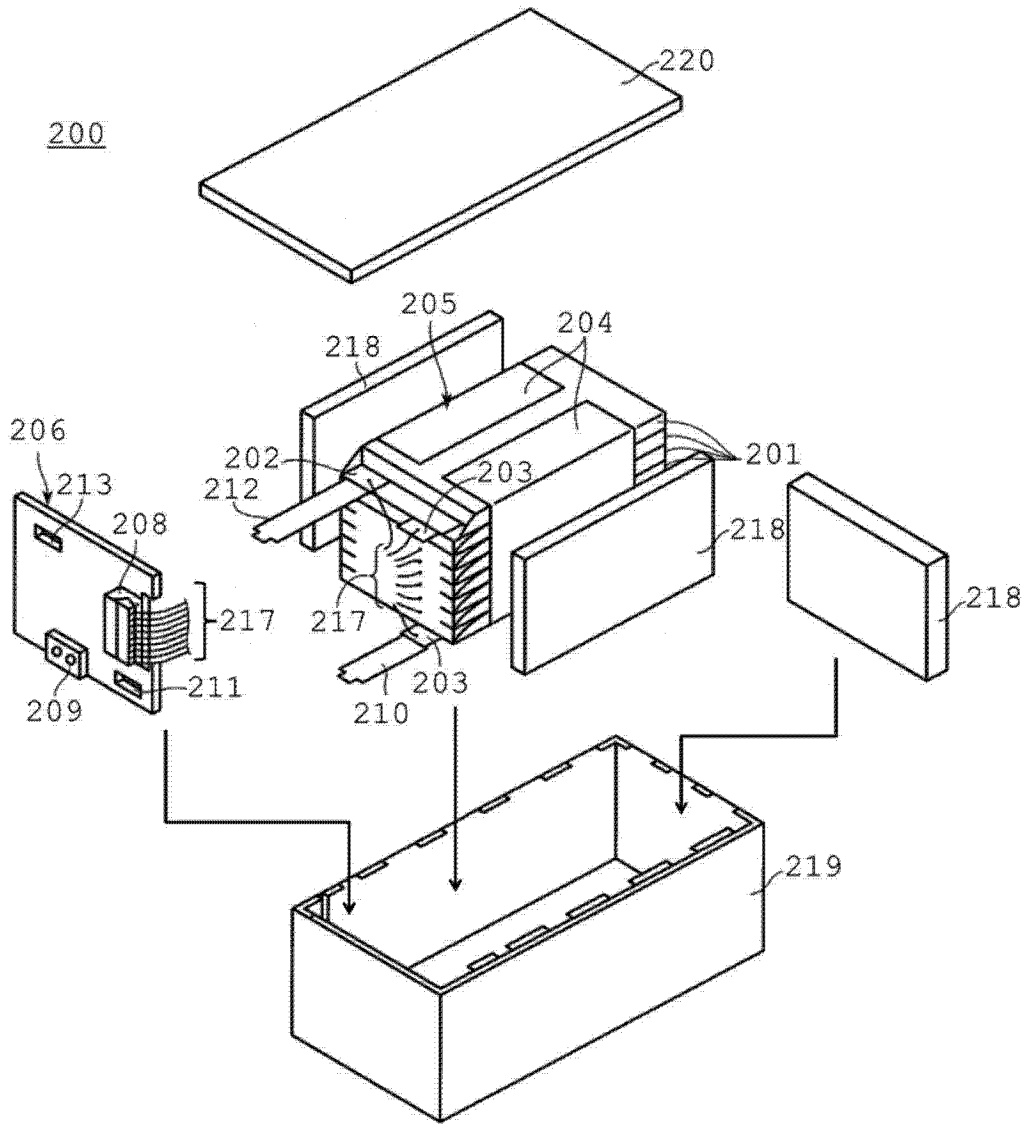


图 3

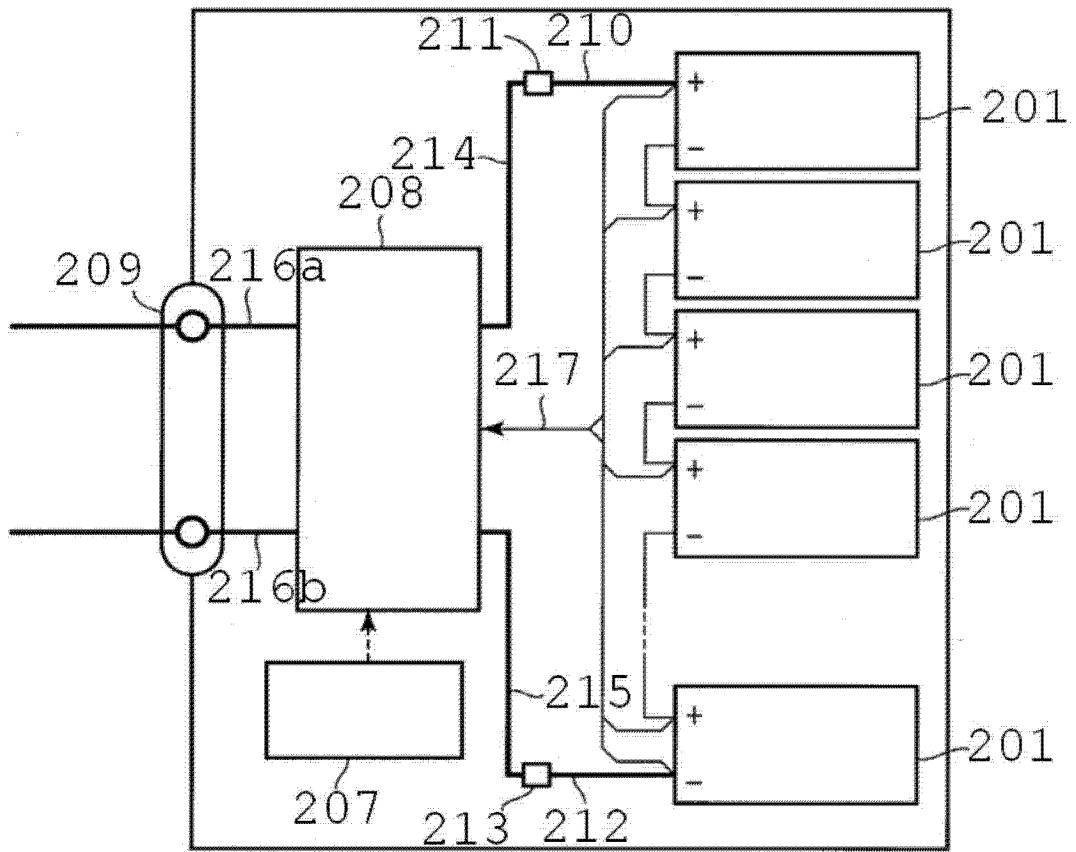


图 4