(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119366004 A
(43)申请公布日 2025.01.24

(21)申请号 202380046712.4
(22)申请日 2023.06.21
(30)优先权数据
2022-106451 2022.06.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.12.12
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/022978 2023.06.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/004786 JA 2024.01.04
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本
(72)发明人 柴田翔
(74)专利代理机构 北京市中咨律师事务所 11247
专利代理师 张志明 王磊
(51)Int.Cl.
H01M 4/58(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)

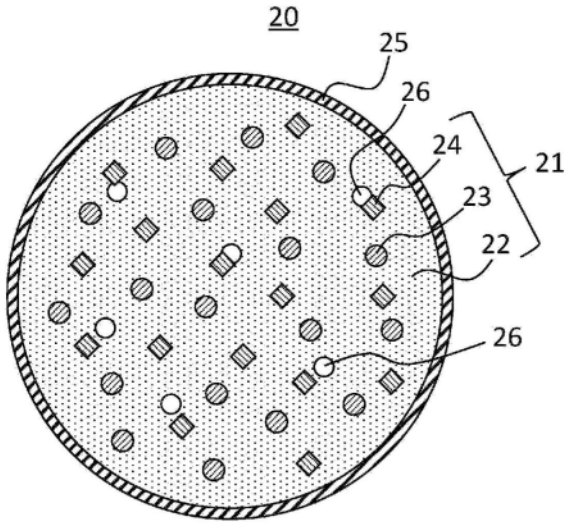
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

二次电池用负极材料、二次电池、以及二次电池用负极材料的制造方法

(57)摘要

一种二次电池用负极材料，具备复合材料。复合材料包含无定形材料相和分散于无定形材料相内的硅酸盐相。无定形材料相包含Si、O和C。硅酸盐相包含选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种元素M。



CN 119366004 A

1.一种二次电池用负极材料,具备复合材料,
所述复合材料包含无定形材料相和硅酸盐相,
所述硅酸盐相分散于所述无定形材料相内,
所述无定形材料相包含Si、O和C,
所述硅酸盐相含有元素M,
所述元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。
2.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
在所述复合材料的截面中,所述无定形材料相不具有实质的晶界。
3.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
所述硅酸盐相和所述无定形材料相各自独立地包含所述元素M。
4.根据权利要求3所述的二次电池用负极材料,
所述无定形材料相中作为所述元素M至少包含Li。
5.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
所述硅酸盐相中作为所述元素M至少包含Li。
6.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
所述硅酸盐相包含选自Li_4SiO_4、Li_2SiO_3和$Li_2Si_2O_5$中的至少一种。
7.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
所述硅酸盐相为粒子状,
所述硅酸盐相的平均粒径为10nm以上且100μm以下。
8.根据权利要求3所述的二次电池用负极材料,
所述无定形材料相由通式:$M_aSiO_xN_yC_z$表示,
满足$0<a\leqslant4$、$0.1\leqslant x\leqslant2.5$、$0\leqslant y\leqslant0.5$、且$0<1-0.5x-0.75y<z\leqslant6$。
9.根据权利要求8所述的二次电池用负极材料,
在所述通式中,M至少包含Li。
10.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
所述复合材料在所述无定形材料相的内部具有空隙,
在所述空隙的内壁面露出所述硅酸盐相。
11.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
还具备覆盖所述复合材料的表面的导电层,
所述导电层包含具有导电性的碳材料。
12.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,
所述复合材料还包含与Li反应的活性相,
所述活性相分散于所述无定形材料相内。
13.根据权利要求12所述的二次电池用负极材料,
构成所述活性相的材料包含选自金属和金属间化合物中的至少一种。
14.根据权利要求13所述的二次电池用负极材料,
所述金属是选自Si、Sn、Ti、Al和Mg中的至少一种,
所述金属间化合物是选自$CrSi_2$、$MnSi_2$、$FeSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、LiNiSn和M_xSi中的至少一种,M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种,满足$0<x<5$。

15.根据权利要求12所述的二次电池用负极材料，

所述复合材料中的所述活性相的含有率为20质量％以上且95质量％以下。

16.根据权利要求12所述的二次电池用负极材料，

所述活性相为粒子状，

所述活性相的平均粒径为1nm以上且1000nm以下。

17.根据权利要求1所述的二次电池用负极材料，

还具备选自石墨、硬碳和软碳中的至少一种。

18.一种二次电池，具备正极、负极和电解质，

所述负极包含权利要求1所述的二次电池用负极材料。

19.一种二次电池用负极材料的制造方法，包括得到原料混合物的工序和烧成所述原料混合物而生成复合材料的工序，

所述原料混合物包含第1聚合物、构成与Li反应的活性相的材料、以及含有元素M的化合物，所述第1聚合物是包含Si、O和C的有机硅聚合物，

所述复合材料包含无定形材料相、所述活性相和硅酸盐相，

所述活性相和所述硅酸盐相分别分散于所述无定形材料相内，

所述无定形材料相包含Si、O和C，

所述硅酸盐相和所述无定形材料相各自独立地包含所述元素M，

所述元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。

20.根据权利要求19所述的二次电池用负极材料的制造方法，

所述硅酸盐相和所述无定形材料相中分别作为所述元素M至少包含Li。

21.根据权利要求19所述的二次电池用负极材料的制造方法，

所述含有元素M的化合物是选自碳酸锂、甲酸锂、乙酸锂和苯甲酸锂中的至少一种。

22.根据权利要求19所述的二次电池用负极材料的制造方法，

所述第1聚合物是选自聚硅氧烷、聚碳硅烷和聚硅氮烷中的至少一种。

23.根据权利要求19所述的二次电池用负极材料的制造方法，

在所述得到原料混合物的工序中，使所述原料混合物包含第2聚合物，所述第2聚合物在烧成所述原料混合物时与所述第1聚合物的碳原子一起碳化。

24.根据权利要求23所述的二次电池用负极材料的制造方法，

所述第2聚合物是选自聚乙烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚丙烯腈、丙烯酸树脂和聚烯烃树脂中的至少一种。

二次电池用负极材料、二次电池、以及二次电池用负极材料的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池用负极材料、二次电池、以及二次电池用负极材料的制造方法。

背景技术

[0002] 非水电解质二次电池,特别是锂离子二次电池,具有高电压和高能量密度,因此作为小型民生用途、电力储存装置和电动汽车的电源备受期待。在要求电池高能量密度化的情况下,作为理论容量密度高的负极活性物质,期待利用与锂合金化的含硅(Si)材料。

[0003] 专利文献1提出了一种多孔质无定形碳的制造方法,其特征在于,使选自可交联硅烷和硅氧烷中的1种或2种以上有机硅化合物含浸于多孔质树脂中,在该多孔质树脂内形成上述有机硅化合物的交联物后,在非氧化性气体中,以650～1350℃的温度加热使其反应,得到含有硅、碳和氧作为构成元素且具有耐氧化性的无定形材料。

[0004] 在先技术文献

[0005] 专利文献1:日本特开2007-115548号公报

发明内容

[0006] 发明要解决的课题

[0007] 通过专利文献1的制造方法得到的无定形材料的不可逆容量大。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 鉴于以上情况,本公开的一个方面涉及一种二次电池用负极材料,其具备复合材料,所述复合材料包含无定形材料相和硅酸盐相,所述硅酸盐相分散于所述无定形材料相内,所述无定形材料相包含Si、O和C,所述硅酸盐相含有元素M,所述元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。

[0010] 本公开的另一个方面涉及一种二次电池,其具备正极、负极和电解质,所述负极包含上述二次电池用负极材料。

[0011] 本公开的另一个方面涉及一种二次电池用负极材料的制造方法,其包括得到原料混合物的工序和烧成所述原料混合物而生成复合材料的工序,所述原料混合物包含第1聚合物、构成与Li反应的活性相的材料、以及含有元素M的化合物,所述第1聚合物是包含Si、O和C的有机硅聚合物,所述复合材料包含无定形材料相、所述活性相和硅酸盐相,所述活性相和所述硅酸盐相分别分散于所述无定形材料相内,所述无定形材料相包含Si、O和C,所述硅酸盐相和所述无定形材料相各自独立地包含所述元素M,所述元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。

[0012] 发明的效果

[0013] 根据本公开,能够降低二次电池用负极材料的不可逆容量。

[0014] 本发明的新颖特征在所附权利要求书中进行了描述,本发明关于技术构成和内容

这两方面,与本发明的其它目的和特征相结合,通过参照附图进行的以下详细说明来更好地理解。

附图说明

[0015] 图1是表示本公开的一个实施方式的负极材料具备的复合材料的一个例子的截面SEM图像。

[0016] 图2是示意性地表示本公开的一个实施方式的负极材料的一个例子的剖视图。

[0017] 图3是将本公开的一个实施方式的二次电池的一部分切去的概略立体图。

具体实施方式

[0018] 以下,对本公开的实施方式举例说明,但本公开不限定于以下说明的示例。在以下的说明中,有时例示具体的数值、材料等,但只要能够得到本公开的效果,也可以应用其他的数值、材料等。另外,本公开的特征部分以外的构成要素,可以适用公知的二次电池的构成要素。在本说明书中,当提到“数值A～数值B的范围”时,该范围包括数值A和数值B。在以下的说明中,关于特定的物性或条件等数值例示了下限和上限的情况下,可以任意组合例示出的任一个下限和例示出的任一个上限,只要下限不在上限以上。

[0019] 本公开包括从所附权利要求书记载的多个权利要求中任意选择的2个以上权利要求记载的事项的组合。也就是说,只要不产生技术上的矛盾,就可以将从所附权利要求书记载的多个权利要求中任意选择的2个以上权利要求记载的事项进行组合。

[0020] 本公开的实施方式涉及的二次电池用负极材料,具备包含无定形材料相和硅酸盐相的复合材料。对于复合材料的形态没有特别限定,可以以块状、片状、含有多个粒子的粉体等形式供给。以下,也将复合材料的粒子称为“复合粒子”。

[0021] 硅酸盐相分散于包含Si、O和C的无定形材料相内。硅酸盐相含有元素M(阳离子物质)。元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。硅酸盐相由硅酸盐构成。硅酸盐是含有硅元素(Si)和阴离子的化合物。

[0022] 通过在无定形材料相内包含含有不可逆容量小的元素M的硅酸盐相,以及将无定形材料的一部分置换为硅酸盐相,能够降低由无定形材料相产生的大的不可逆容量。通过在无定形材料相内分散有含有元素M的硅酸盐相,能够稳定地得到不可逆容量的降低效果。

[0023] 从高容量化的观点出发,复合材料优选含有与Li反应的活性相。该活性相与硅酸盐相一起分散于无定形材料相内。该情况下,在二次电池中,能够得到高的初始容量,并且充放电效率提高,能够得到优异的充放电循环特性。

[0024] 无定形材料相和硅酸盐相由每单位质量的容量(mAh/g)比活性相小的材料形成。无定形材料相和硅酸盐相与活性相相比,由充放电引起的体积变化小,或者没有体积变化。内部分散有硅酸盐相的无定形材料相,缓和由活性相的膨胀和收缩引起的应力。通过在无定形材料相内分散有活性相,活性相与电解液的副反应得到抑制。

[0025] 复合材料可以具有海岛结构。在海岛结构中,硅酸盐相(或硅酸盐相和活性相)构成岛部分,无定形材料相构成连续的海部分或基质。在复合材料为粉体的情况下,在一粒复合材料的粒子中,多个岛部分分散于海部分中。岛部分优选埋设于海部分中。在一些岛部分中,岛部分的表面的至少一部分可以露出而不被海部分覆盖。

[0026] (无定形材料相)

[0027] 无定形材料相包含Si(硅)、O(氧)和C(碳)。无定形材料相形成Si、O和C以共价键随机结合的化合物。无定形材料相例如具有Si-O-C键(共价键)。即、无定形材料相不是多种化合物(SiO、SiC等)的简单的混合物或简单的复合体。无定形材料相是结晶结构不特定的相。无定形材料相可以形成单一相,该单一相不具有2种以上材料的复合物所具有的不同材料之间的界面。通过无定形材料相含有Si、O和C作为必须成分,并且是结晶结构不特定的相,复合材料的硬度变高,且兼具缓和由活性相的膨胀和收缩引起的应力的弹性或柔软性。

[0028] 优选在复合材料的截面中,无定形材料相不具有实质的晶界。通过无定形材料相为不具有实质的晶界的连续结构,复合材料的硬度变高,且电解液渗入晶界的现象变少,与电解液的分解相伴的副反应得到抑制,材料变得难以劣化。该情况下,复合材料可以形成为一次粒子。但是,无定形材料相也可以具有少量的晶界。无定形材料相实质上不具有晶界的状态,可以通过复合材料的截面SEM图像确认。在视场为500nm^{2}时的复合材料的截面SEM图像中,如果无定形材料相中的晶界的长度合计为1nm以下,则可以说无定形材料相实质上不具有晶界。优选对任意10个复合粒子进行同样的测定,将测定值平均而求出晶界的长度。

[0029] 从降低不可逆容量的观点出发,优选无定形材料相含有元素M(选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少1种)。该情况下,无定形材料相和硅酸盐相可以含有彼此相同种类的元素M,也可以含有彼此不同种类的元素M。其中,更优选无定形材料相至少含有Li作为元素M。在无定形材料相中所含的元素M为Li以外的元素的情况下,在具备含有复合材料的负极的锂离子二次电池的充放电时,Li以外的元素被Li置换,Li离子被不可逆地捕捉到无定形材料相中,由此,有时容量会降低。在元素M含有Li的情况下,能够抑制上述的容量降低。

[0030] 在无定形材料相由通式(1):$M_aSiO_xN_yC_z$表示时,通式(1)例如满足$0\leqslant a\leqslant 4$、$0.1\leqslant x\leqslant 2.5$、$0\leqslant y\leqslant 0.5$、且$0<1-0.5x-0.75y<z\leqslant 6$。M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。这样的组成是根据用后述的制造方法制造的无定形材料相的组成而从经验上确定的组成。在充放电时,Li可以作为不可逆容量被捕获。

[0031] 从降低不可逆容量的观点出发,优选无定形材料相含有元素M。优选在复合材料的制作时(初次充电前),在无定形材料相中掺杂元素M(例如Li)。即、通式(1)中,优选满足$0<a\leqslant 4$。另外,通式(1)中的a更优选为0.1以上,进一步优选为1以上。另外,在M为Li的情况下,从容易抑制无定形材料相向水中溶出的观点出发,通式(1)中的a可以为2以下。

[0032] 在通式(1)中,表示C相对于Si的原子比的z的范围可以为$0.1\leqslant z\leqslant 6$,可以为$0.5\leqslant z\leqslant 4$,也可以为$0.5\leqslant z\leqslant 3$。通过将无定形材料相中所含的碳量控制在上述范围内,难以形成Si-O-Li键,复合材料的不可逆容量降低,并且无定形材料相自身具有容量,有利于高容量化。在通式(1)中,M优选为Li。

[0033] 无定形材料相的组成(复合材料中各元素的定量)分析,可以通过扫描型电子显微镜(SEM)-能量分散型X射线(EDX)分析来进行。在SEM-EDX分析中,使用SEM观察复合材料的截面,用EDX进行元素的映射分析。观察倍率优选为2000~20000倍。优选对复合材料的粒子的截面边缘向内侧1μm以上的区域进行映像分析。在映像分析中,可以使用图像分析软件计算元素的含有比例(即组成)。可以对任意10个粒子进行同样的测定,将测定值平均而求出组成。测定对象粒子的最大直径优选为5μm以上。复合材料的粒子的截面,例如可以将复合材料填充在热固性树脂中使其固化,使用横截面抛光机(CP)形成,也可以将电池解体取出

负极,将负极浸渍在热固性树脂中使其固化,形成在负极的截面中。

[0034] 以下示出优选的截面SEM-EDX分析的测定条件。

[0035] 加工装置:日本电子公司制,IB-19520CCP(横截面抛光机)

[0036] 加工条件:加速电压6kV

[0037] 电流值:150～180μA

[0038] 真空度:5×10^{-4}～2×10^{-3}Pa

[0039] 测定装置:日本电子公司制JSM-7900F(电场放射型扫描电子显微镜)、牛津仪器公司制Ultim Extreme(EDX检测器)

[0040] 分析时加速电压:3kV

[0041] 在由复合材料的X射线光电子能谱(XPS)得到的C1s光谱中,观测到无定形材料相中所含的多种C1s峰。例如,观测到归属于Si-C键、Si-O-C键、C-O键、C-C键等的C1s峰。这种峰的存在表示无定形材料相包含相当量的氧化物以外的区域。其中,归属于C-C键的C1s峰是本公开的复合材料的特征峰,表示无定形材料相包含由碳构成的区域。来自C-C键的峰例如在284.8eV附近观测到。

[0042] 在此,来自C-C键的峰面积Sx相对于所有C1s峰的总面积St的比例例如为2%以上,可以为3%以上,也可以为5%以上。另外,Sx相对于St的比例例如为90%以下,可以为70%以下,也可以为20%以下。Sx相对于St的比例可以为2%以上且90%以下,也可以为2%以上且20%以下。

[0043] 另外,来自于C-Si键的峰面积Sy和来自于C-O-Si键的峰面积Sz的合计相对于总面积St的比例可以为50%以上,可以为60%以上,也可以为70%以上。

[0044] 在复合材料的XPS中,将复合材料的粉体用作试料,从试料表面沿着复合材料的深度方向(10～100nm)进行分析,分析复合材料的内部状态。

[0045] 以下示出优选的XPS的测定条件。

[0046] 测定装置:ULVAC-PHI公司制,PHI5000

[0047] 使用X射线:单色Al-Kα、25W、15kV

[0048] 真空度:5×10^{-7}Pa

[0049] 在复合材料的13CNMR测定中,也观测到本公开的复合材料的特征性的来自于C-C键的峰。由复合材料的13C-NMR测定得到的光谱的9ppm以上且30ppm以下的峰面积Sv,例如可以是光谱整体面积的10%以上且90%以下。

[0050] 以下示出优选的13CNMR的测定条件。

[0051] 测定装置:JNM-ECZ-600

[0052] 磁场强度:14.1T

[0053] MAS-转速:15kHz

[0054] (硅酸盐相)

[0055] 硅酸盐相包含选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种元素M。其中,优选硅酸盐相至少含有Li作为元素M。在硅酸盐相中所含的元素M为Li以外的元素的情况下,在具备含有复合材料的负极的锂离子二次电池的充放电时,Li以外的元素被Li置换,Li离子被不可逆地捕捉到硅酸盐相中,由此,有时容量会降低。在元素M含有Li的情况下,能够抑制上述的容量降低。

[0056] 硅酸盐相例如由元素M、Si和O构成。从不可逆容量的降低和化学稳定性的观点出发,硅酸盐相可以含有选自Li_4SiO_4、Li_2SiO_3和$Li_2Si_2O_5$中的至少一种。其中,从降低硅酸盐相的不可逆容量和抑制无定形材料相向水中溶出的观点出发,优选硅酸盐相含有$Li_2Si_2O_5$。

[0057] 硅酸盐相为粒子状的情况下,硅酸盐相的平均粒径可以为10nm以上且100μm以下,也可以为100nm以上且10μm以下。粒子状是指硅酸盐相(或岛部分)分别具有粒子形态的状态。对于粒子的形状没有特别限定,粒子的最大直径A与垂直于最大直径的方向的最大宽度B之比A/B例如可以为1以上且20以下,可以为1以上且10以下,可以为1以上且5以下,也可以为1以上且3以下。A/B可以作为任意10个具有粒子形态的硅酸盐相(或岛部分)的平均值求出。硅酸盐相的平均粒径越小,越有利于缓和充放电时的膨胀收缩的应力。

[0058] 硅酸盐相的平均粒径使用由SEM得到的复合材料的截面图像测定。硅酸盐相的平均粒径通过将任意100个硅酸盐相的最大直径平均化求出。

[0059] 复合材料可以在无定形材料相的内部具有空隙。该情况下,硅酸盐相可以在该空隙的内壁面上露出。由于空隙的存在,容易缓和由活性相的膨胀和收缩引起的应力。根据后述的负极材料的制造方法的第1工序中使用的含有元素M的化合物的种类,在硅酸盐相的附近容易形成空隙,容易以在内壁面露出硅酸盐相的方式形成空隙。在该空隙的内壁面露出硅酸盐相,相应地能够减少活性相在空隙的内壁面露出。在空隙没有完全内包在复合材料中(与复合材料的外部连通)的情况下,能够减少可能与电解液接触的活性相的露出。

[0060] 在此,图1是表示本公开的一个实施方式的负极材料具备的复合材料的一个例子的截面SEM图像(反射电子图像)。

[0061] 图1表示后述的实施例1的负极材料A1所具备的复合粒子的截面。图1中,符号a、b和c的部分分别是无定形材料相、硅酸盐相和空隙。在空隙c的内壁面上露出硅酸盐相b。尽管图1所示的复合粒子不包含活性相,但复合粒子可以还包含分散在无定形材料相内的活性相。

[0062] 硅酸盐相的组成可以通过上述SEM-EDX分析来求出。由于硅酸盐相的结晶性较高,因此也可以通过X射线衍射(XRD)法来确认硅酸盐相的组成。

[0063] (活性相)

[0064] 活性相只要由在充放电时能够与Li进行电化学可逆反应的材料构成即可。构成活性相的材料例如包含选自金属和金属间化合物中的至少一种。另外,构成活性相的材料可以是碳化硅之类的硅化合物、锂钛复合氧化物等复合氧化物。活性相可以单独使用1种,也可以将2种以上组合使用。

[0065] 在使用金属作为构成活性相的材料的情况下,金属可以是选自Si、Sn、Ti、Al和Mg中的至少一种。其中,Si和Sn具有高容量,特别是Si价格便宜,是优选的。

[0066] 在使用金属间化合物作为构成活性相的材料的情况下,金属间化合物可以是选自$CrSi_2$、$MnSi_2$、$FeSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、LiNiSn和M_xSi(M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少1种,满足$0<x<5$)中的至少一种。

[0067] 上述的金属间化合物可以包含来自制作复合材料时使用的含有元素M的化合物的元素M。来自含有元素M的化合物的元素M,可以在复合材料的制作过程中掺杂到活性相中。在构成活性相的材料含Si的情况下,作为金属间化合物,可以形成上述M_xSi。

[0068] 复合材料中的活性相的含有率可以适当控制。从高容量化的观点出发,复合材料

中的活性相的含有率优选尽可能多。另一方面,从缓和由活性相的膨胀和收缩引起的应力、并且抑制活性相与电解液的副反应的观点出发,复合材料需要含有一定程度量的无定形材料相。复合材料中的活性相的含有率例如为20质量%以上且95质量%以下,也可以为35质量%以上且75质量%以下。

[0069] 在活性相为硅的情况下,复合材料中所含的Si相的含有量可以通过Si-NMR测定。

[0070] 活性相为粒子状的情况下,活性相的平均粒径可以为1nm以上且1000nm以下。粒子状是指活性相(或岛部分)分别具有粒子形态的状态。对于粒子的形状没有特别限定,粒子的最大直径A与垂直于最大直径的方向的最大宽度B之比A/B例如可以为1以上且20以下,可以为1以上且10以下,可以为1以上且5以下,也可以为1以上且3以下。A/B可以作为任意10个具有粒子形态的活性相(或岛部分)的平均值来求出。活性相的平均粒径越小,越容易缓和由活性相的膨胀和收缩引起的应力,越容易抑制由活性相自身的龟裂引起的劣化。另一方面,活性相的平均粒径越大,越容易抑制活性相与电解液的副反应。活性相的平均粒径可以为200nm以下,可以为100nm以下,也可以为50nm以下。

[0071] 活性相的平均粒径使用由SEM得到的复合材料的断面图像进行测定。活性相的平均粒径通过将任意100个活性相的最大粒径平均化而求出。

[0072] (碳材料)

[0073] 负极材料中除了复合材料以外,还可以含有选自石墨(天然石墨、人造石墨)、硬碳和软碳中的至少一种碳材料。另外,碳材料可以与无定形材料相复合化。例如,硅酸盐相(或硅酸盐相和活性相)可以分散在碳材料和无定形材料相的复合材料中。

[0074] 碳材料与活性相相比,充放电时的膨胀和收缩的程度小,因此通过与复合材料并用,容易提高电池的循环特性。碳材料在复合材料和碳材料的合计中所占的比例例如可以为70质量%以上且99质量%以下,可以为85质量%以上且95质量%以下,也可以为90质量%以上且95质量%以下。由此,容易兼顾高容量化和更良好的循环特性。

[0075] (导电层)

[0076] 从提高导电性的观点出发,负极材料可以具备覆盖复合材料表面的导电层。导电层可以包含具有导电性的碳材料。导电层的厚度优选薄到实质上不影响复合粒子的平均粒径的程度。导电层的厚度例如为1nm以上且10nm以下。

[0077] 导电层通过将导电性碳材料的原料和复合材料混合,将混合物烧成,使导电性碳材料的原料碳化而形成。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和复合材料的混合物的烧成例如在惰性气氛(例如氩气、氮气等气氛)中进行。烧成温度例如为450℃以上且1000℃以下。烧成时间例如为1小时以上且10小时以下。

[0078] 图2是示意性地表示本公开的一个实施方式的负极材料的一个例子的剖视图。

[0079] 负极材料20具备复合粒子21和覆盖复合粒子21的表面的导电层25。复合粒子21包含无定形材料相22、活性相23和硅酸盐相24。复合粒子21具有在无定形材料相22的基质中分散有活性相23和硅酸盐相24的海岛结构。如图2所示,可以在无定形材料相22内形成空隙26。在空隙26的内壁面可以露出硅酸盐相24。

[0080] [二次电池用负极材料的制造方法]

[0081] 具备在无定形材料相内分散有硅酸盐相和活性相的复合材料的二次电池用负极

材料的制造方法,例如包括以下的第1工序和第2工序。

[0082] (i)第1工序

[0083] 第1工序是得到原料混合物的工序,该原料混合物含有第1聚合物、构成与Li反应的活性相的材料、以及含有元素M的化合物。

[0084] (第1聚合物)

[0085] 第1聚合物是含有Si、O和C的无定形材料相的原料,含有Si、O和C。另外,第1聚合物的一部分(Si、O)与含有元素M的化合物一起用于硅酸盐相的形成。第1聚合物可以是有机硅聚合物。

[0086] 有机硅聚合物可以使用被用作陶瓷前体聚合物的有机硅聚合物。陶瓷前体聚合物可以通过控制烧成条件而生成陶瓷。有机硅聚合物大多具有热塑性,在后续的第2工序中加热时呈液态。有机硅聚合物可以是在室温(25℃~35℃)下为液体的聚合物。通过使用在室温或加热时为液体的第1聚合物,能够生成实质上不具有晶界的无定形材料相,能够得到粒子的破坏强度高的复合材料。

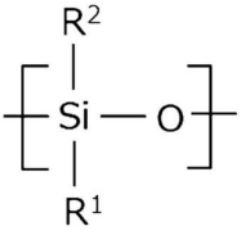
[0087] 有机硅聚合物通常可溶于有机溶剂,容易处理。在第1工序中,为了得到均匀的原料混合物,有机硅聚合物可以以与有机溶剂混合的状态使用。有机溶剂的大部分在第2工序的烧成时挥发。有机硅聚合物在室温下为固体状时,可以使有机硅聚合物溶解在有机溶剂中使用。从容易得到均匀的糊状原料混合物的观点出发,室温下为液态的有机硅聚合物(或有机硅聚合物与有机溶剂的混合物)例如在25℃时的运动粘度为0.1mm^2/s以上且500mm^2/s以下。

[0088] 第1聚合物例如可以使用聚硅氧烷、聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚有机聚硅氧烷、聚金属硅氧烷、聚硼硅氧烷、聚碳硅氮烷等。这些可以单独使用,也可以组合2种以上使用。例如,可以使用选自聚硅氧烷、聚碳硅烷和聚硅氮烷中的至少一种。

[0089] 聚硅氧烷是以Si-O键为基本骨架的高分子化合物。聚碳硅烷是以Si-C键为基本骨架的高分子化合物。聚硅氮烷是以Si-N键为基本骨架的高分子化合物。这些高分子化合物的分子可以是直链状,可以是支链状,也可以是三维网状。作为聚硅氧烷,例如可举出有机硅树脂、硅油等。作为有机硅树脂,例如可以使用信越化学工业(株)制的商品名“KR-112”等。

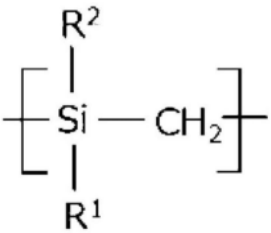
[0090] 聚硅氧烷例如具有由下述式(2)表示的重复单元。

[0091] 式(2):

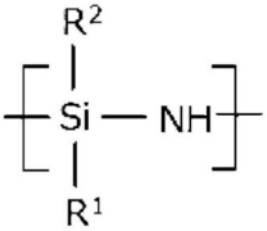


[0092] 聚碳硅烷例如具有由下述式(3)表示的重复单元。

[0093] 式(3):



[0094] 聚硅氮烷例如具有由下述式(4)表示的重复单元。

[0095] 式(4)：

[0096] 这些第1聚合物可生成由通式(1)所示的无定形材料相。

[0097] 在式(2)～(4)中，R^1和R^2各自独立地例如为氢原子或碳原子数1～8的有机基团。有机基团包括具有取代基(或官能团)的烃基和不具有取代基(或官能团)的烃基等。官能团可以是羟基、氰基、氨基等，没有特别限定。烃基例如可以是烷基、乙烯基、烷氧基、芳基、芳氧基、酮基、羧基、酯基等。第1聚合物的多个重复单元可以是相同的结构，也可以是不同的结构。即、在第1聚合物的多个重复单元中，R^1和R^2分别可以相同，也可以不同。

[0098] 作为烷基，可举出甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、叔丁基、戊基、己基等。作为芳基，可举出苯基、苄基、甲苯基等。作为芳氧基，可举出苯氧基等。作为烷氧基，可举出碳原子数1～8的氧烷基。作为酯基，可举出碳原子数1～8的醇和碳原子数1～8的羧酸的缩合基。例如，R^1和R^2可以各自独立地为苯基、甲基、乙基等。

[0099] 第1聚合物的重均分子量(Mw)例如可以为1000以上且100000以下，可以为1000以上且10000以下，也可以为2000以上且10000以下。

[0100] (构成活性相的材料)

[0101] 作为构成活性相的材料，可以使用上述材料的粒子(以下也称为“活性粒子”)。活性粒子可以是纳米粒子。活性粒子的平均粒径可以为1nm以上且1000nm以下，可以为200nm以下，可以为100nm以下，也可以为50nm以下。作为活性粒子，例如可以使用硅的纳米粒子。

[0102] 活性粒子的平均粒径使用由SEM得到的复合材料的截面图像测定。活性粒子的平均粒径通过将任意100个活性粒子的最大直径平均化求出。

[0103] 在原料混合物中，相对于第1聚合物100质量份，构成活性相的材料的量可以根据复合材料的活性相的期望比例适当设定，例如为20质量份以上且250质量份以下，也可以为50质量份以上且200质量份以下。

[0104] (含有元素M的化合物)

[0105] 元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。含有元素M的化合物优选至少含有Li作为元素M。该情况下，在第2工序中，能够生成无定形材料相和硅酸盐相分别至少含有Li作为元素M的复合材料。

[0106] 含有元素M的化合物有助于形成含有元素M的硅酸盐相以及将元素M掺杂到无定形材料相中。在第2工序中，以含有元素M的化合物的粒子为核，形成含有元素M的硅酸盐相。硅酸盐相中的Si由含有元素M的化合物的粒子周围的第1聚合物供给。硅酸盐相的阴离子物质(例如O)由含有元素M的化合物和/或第1聚合物供给。元素M的一部分也被供给到通过烧成而形成的无定形材料相内。

[0107] 作为含有元素M的化合物，例如可举出由碳酸或羧酸(甲酸、乙酸、苯甲酸等)的阴离子与元素M的阳离子形成的盐。含有元素M的化合物例如是选自碳酸锂、甲酸锂、乙酸锂和苯甲酸锂中的至少一种。

[0108] 其中,含有元素M的化合物优选碳酸锂。在碳酸锂的情况下,在第2工序的烧成时,伴随着碳酸锂的分解而生成CO_2气体,由此在无定形材料相内形成空隙。另外,由于以碳酸锂的粒子为基础形成硅酸盐相,因此在硅酸盐相的附近容易形成空隙。容易形成空隙以使硅酸盐相露出于内壁面。

[0109] 含有元素M的化合物可以以粉体(粒子)的形式使用。含有元素M的化合物的粒子的最大直径例如为0.01μm以上且100μm以下的范围。

[0110] 在原料混合物中,第1聚合物和含有元素M的化合物的配合比,可以根据在无定形材料相内分散的硅酸盐相的比例适当调整。在原料混合物中,来自含有元素M的化合物的元素M相对于来自第1聚合物的Si的摩尔比M/Si可以为0.01以上且5以下,也可以为0.1以上且2以下。

[0111] (ii)第2工序

[0112] 第2工序是烧成原料混合物而生成复合材料的工序。复合材料包含无定形材料相、活性相和硅酸盐相。活性相和硅酸盐相分别分散在无定形材料相内。无定形材料相包含Si、O和C。硅酸盐相和无定形材料相各自独立地含有元素M。

[0113] 包含第1聚合物、构成活性相的材料、以及含有元素M的化合物的原料混合物,在室温下为具有流动性的糊剂状(或浆料状),或者至少在用于烧成的加热时经过具有流动性的状态。由此,在第2工序的烧成时,构成活性相的材料和含有元素M的化合物的表面大部分被具有流动性的第1聚合物覆盖。为了在第2工序中得到致密的复合材料,优选使用这种状态的原料混合物。

[0114] 通过在原料混合物中包含含有元素M的化合物,能够形成含有元素M的硅酸盐相,并且能够在无定形材料相中掺杂元素M。由此,能够得到不可逆容量小的复合材料。

[0115] 原料混合物的烧成例如可以在600℃以上且1000℃以下、在惰性气氛中进行。惰性气氛可以是减压气氛,也可以是在惰性气体的流通下。惰性气体可以使用氩气、氮气、氦气等。烧成时间只要是第1聚合物中所含的碳原子充分碳化的时间即可。烧成后得到的复合材料是不具有流动性的固体。通过粉碎复合材料,生成粉体状态的复合材料。

[0116] 在得到原料混合物的工序中,可以在原料混合物中含有在将原料混合物烧成时与第1聚合物中的碳原子一起碳化的第2聚合物。第2聚合物可以作为选自石墨(天然石墨、人造石墨)、硬碳和软碳中的至少1种的原料包含在混合物中。

[0117] 对于第2聚合物没有特别限定,优选与第1聚合物的相溶性优异的材料。第2聚合物例如可以是选自聚乙烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚丙烯腈、丙烯酸树脂和聚烯烃树脂中的至少一种。

[0118] [二次电池]

[0119] 本公开的实施方式的二次电池具备正极、负极和电解质。负极包含上述二次电池用负极材料。

[0120] (负极)

[0121] 负极例如具备片状的负极集电体和形成在负极集电体上的负极合剂层。负极合剂层是指形成为层状或涂膜状的负极合剂。负极合剂中作为必须成分含有负极活性物质,作为任意成分可以含有粘结剂、导电助剂、增粘剂等。负极活性物质包含二次电池用负极材料。

[0122] 负极合剂层例如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在负极集电体的表面并使其干燥而形成。干燥后的涂膜可以根据需要进行压延。

[0123] 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(网格体、网状体、冲孔板等)。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。

[0124] 作为粘结剂,可以使用树脂材料,例如聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯(PVDF)等氟树脂;聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃树脂;芳纶树脂等聚酰胺树脂;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树脂;聚丙烯腈、聚乙酸乙烯酯等乙烯基树脂;聚乙烯吡咯烷酮;聚醚砜;苯乙烯-丁二烯共聚橡胶(SBR)等橡胶状材料等。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0125] 作为导电助剂,例如可例示乙炔黑等炭黑、碳纳米管(以下也称为CNT)、金属纤维、氟化碳、金属粉末、氧化锌或钛酸钾等导电性晶须、氧化钛等导电性金属氧化物、苯衍生物等有机导电性材料等。这些可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0126] (正极)

[0127] 正极包含能够电化学地吸藏和释放锂离子的正极活性物质。正极例如具备正极集电体和形成在正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层可以通过将正极合剂分散在分散介质中而成的正极浆料涂布在正极集电体的表面并使其干燥而形成。干燥后的涂膜可以根据需要进行压延。正极合剂中作为必须成分含有正极活性物质,作为任意成分可以含有粘结剂、导电剂等。

[0128] 作为正极活性物质,例如可以使用含锂的复合氧化物。例如可举出Li_aCoO_2、Li_aNiO_2、Li_aMnO_2、$Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$、$Li_aCo_bM_{1-b}O_c$、$Li_aNi_{1-b}M_bO_c$、$Li_aMn_2O_4$、$Li_aMn_{2-b}M_bO_4$、$LiMPO_4$、Li_2MPO_4F(M是选自Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb、B中的至少一种)。其中,a=0~1.2、b=0~0.9、c=2.0~2.3。另外,表示锂的摩尔比的a值根据充放电而增减。

[0129] 作为粘结剂和导电剂,可以使用与关于负极而例示的物质相同的物质。作为导电剂,可以使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0130] 正极集电体的形状和厚度可以分别根据以负极集电体为基准的形状和范围来选择。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。

[0131] (电解质)

[0132] 电解质具有锂离子传导性。电解质可以是液态电解质(电解液),也可以是固体电解质。

[0133] 作为固体电解质,例如可以使用固体状或凝胶状的聚合物电解质、无机固体电解质等。作为无机固体电解质,可以使用全固体锂离子二次电池等中公知的材料(例如氧化物固体电解质、硫化物固体电解质、卤素系固体电解质等)。聚合物电解质例如包含锂盐和基质聚合物,或者包含非水溶剂、锂盐和基质聚合物。作为基质聚合物,例如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,可举出氟树脂、丙烯酸树脂、聚醚树脂等。

[0134] 电解液包含溶剂和电解质盐。作为溶剂,可以使用非水溶剂,也可以使用水。在锂离子二次电池的情况下,电解质盐至少包含锂盐。

[0135] 电解液中的锂盐的浓度例如优选为0.5mol/L以上且2mol/L以下。通过将锂盐浓度控制在上述范围,能够得到离子传导性优异、具有适度粘性的电解液。但是,锂盐浓度并不

限定于上述。

[0136] 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种以上使用。

[0137] 作为锂盐,例如可举出$LiClO_4$、$LiBF_4$、$LiPF_6$、$LiAlCl_4$、$LiSbF_6$、LiSCN、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$、$LiAsF_6$、$LiB_{10}Cl_{10}$、低级脂肪族羧酸锂,LiCl、LiBr、LiI、硼酸盐类、酰亚胺盐类等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合2种以上使用。

[0138] 电解液还可以含有添加剂。作为添加剂,例如可以举出碳酸亚乙烯酯(VC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、碳酸乙烯基乙酯(VEC)等。

[0139] (隔膜)

[0140] 通常,优选在正极与负极之间夹入隔膜。隔膜具备离子透过度和绝缘性。作为隔膜,可以使用微多孔薄膜、纺布、无纺布等。作为隔膜的材质,优选聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0141] 作为二次电池的结构的一个例子,可以举出将正极和负极隔着隔膜卷绕而成的电极组和电解液被收纳在外装体中的结构。也可以应用正极和负极隔着隔膜层叠而成的层叠型的电极组。二次电池例如可以具有圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、薄片型等形态。

[0142] 以下,参照图3对本公开的二次电池的一个例子进行说明。

[0143] 电池具备有底方形的电池壳体4、以及收纳在电池壳体4内的电极组1和电解液(未图示)。电极组1具有带状的负极、带状的正极和介于它们之间的隔膜。负极的负极集电体经由负极引线3与设置在封口板5的负极端子6电连接。负极端子6通过树脂制垫片7而与封口板5绝缘。正极的正极集电体经由正极引线2与封口板5的背面电连接。即、正极与兼作正极端子的电池壳体4电连接。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。在封口板5上有电解液的注入孔,在注液后用密封栓8塞住。

[0144] 《附记》

[0145] 通过以上的实施方式的记载,公开了下述技术。

[0146] (技术1)

[0147] 一种二次电池用负极材料,具备复合材料,所述复合材料包含无定形材料相和硅酸盐相,所述硅酸盐相分散于所述无定形材料相内,所述无定形材料相包含Si、O和C,所述硅酸盐相含有元素M,所述元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。

[0148] (技术2)

[0149] 根据技术1记载的二次电池用负极材料,在所述复合材料的截面中,所述无定形材料相不具有实质的晶界。

[0150] (技术3)

[0151] 根据技术1或2记载的二次电池用负极材料,所述硅酸盐相和所述无定形材料相各自独立地包含所述元素M。

[0152] (技术4)

[0153] 根据技术3记载的二次电池用负极材料,所述无定形材料相中作为所述元素M至少

包含Li。

[0154] (技术5)

[0155] 根据技术1～4中任一项记载的二次电池用负极材料,所述硅酸盐相中作为所述元素M至少包含Li。

[0156] (技术6)

[0157] 根据技术1～4中任一项记载的二次电池用负极材料,所述硅酸盐相包含选自Li_4SiO_4、Li_2SiO_3和$Li_2Si_2O_5$中的至少一种。

[0158] (技术7)

[0159] 根据技术1～6中任一项记载的二次电池用负极材料,所述硅酸盐相为粒子状,所述硅酸盐相的平均粒径为10nm以上且100μm以下。

[0160] (技术8)

[0161] 根据技术3记载的二次电池用负极材料,所述无定形材料相由通式:$M_aSiO_xN_yC_z$表示,满足$0<a\leq4$、$0.1\leq x\leq2.5$、$0\leq y\leq0.5$、且$0<1-0.5x-0.75y<z\leq6$。

[0162] (技术9)

[0163] 根据技术8记载的二次电池用负极材料,在所述通式中,M至少包含Li。

[0164] (技术10)

[0165] 根据技术1～9中任一项记载的二次电池用负极材料,所述复合材料在所述无定形材料相的内部具有空隙,在所述空隙的内壁面露出所述硅酸盐相。

[0166] (技术11)

[0167] 根据技术1～10中任一项记载的二次电池用负极材料,还具备覆盖所述复合材料的表面的导电层,所述导电层包含具有导电性的碳材料。

[0168] (技术12)

[0169] 根据技术1～11中任一项记载的二次电池用负极材料,所述复合材料还包含与Li反应的活性相,所述活性相分散于所述无定形材料相内。

[0170] (技术13)

[0171] 根据技术12记载的二次电池用负极材料,构成所述活性相的材料包含选自金属和金属间化合物中的至少一种。

[0172] (技术14)

[0173] 根据技术13记载的二次电池用负极材料,所述金属是选自Si、Sn、Ti、Al和Mg中的至少一种,所述金属间化合物是选自$CrSi_2$、$MnSi_2$、$FeSi_2$、$CoSi_2$、$NiSi_2$、LiNiSn和M_xSi(M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种,满足$0<x<5$)中的至少一种。

[0174] (技术15)

[0175] 根据技术12～14中任一项记载的二次电池用负极材料,所述复合材料中的所述活性相的含有率为20质量%以上且95质量%以下。

[0176] (技术16)

[0177] 根据技术12～15中任一项记载的二次电池用负极材料,所述活性相为粒子状,所述活性相的平均粒径为1nm以上且1000nm以下。

[0178] (技术17)

[0179] 根据技术1～16中任一项记载的二次电池用负极材料,还具备选自石墨、硬碳和软

碳中的至少一种。

[0180] (技术18)

[0181] 一种二次电池,具备正极、负极和电解质,所述负极包含技术1～17中任一项记载的二次电池用负极材料。

[0182] (技术19)

[0183] 一种二次电池用负极材料的制造方法,包括得到原料混合物的工序和烧成所述原料混合物而生成复合材料的工序,所述原料混合物包含第1聚合物、构成与Li反应的活性相的材料、以及含有元素M的化合物,所述第1聚合物是包含Si、O和C的有机硅聚合物,所述复合材料包含无定形材料相、所述活性相和硅酸盐相,所述活性相和所述硅酸盐相分别分散于所述无定形材料相内,所述无定形材料相包含Si、O和C,所述硅酸盐相和所述无定形材料相各自独立地包含所述元素M,所述元素M是选自Li、Na、K、Mg、Ca、B和Al中的至少一种。

[0184] (技术20)

[0185] 根据技术19记载的二次电池用负极材料的制造方法,所述硅酸盐相和所述无定形材料相中分别作为所述元素M至少包含Li。

[0186] (技术21)

[0187] 根据技术19或20记载的二次电池用负极材料的制造方法,所述含有元素M的化合物是选自碳酸锂、甲酸锂、乙酸锂和苯甲酸锂中的至少一种。

[0188] (技术22)

[0189] 根据技术19～21中任一项记载的二次电池用负极材料的制造方法,所述第1聚合物是选自聚硅氧烷、聚碳硅烷和聚硅氮烷中的至少一种。

[0190] (技术23)

[0191] 根据技术19～22中任一项记载的二次电池用负极材料的制造方法,在所述得到原料混合物的工序中,使所述原料混合物包含第2聚合物,所述第2聚合物在烧成所述原料混合物时与所述第1聚合物的碳原子一起碳化。

[0192] (技术24)

[0193] 根据技术23记载的二次电池用负极材料的制造方法,所述第2聚合物是选自聚乙烯树脂、聚酰亚胺树脂、聚丙烯腈、丙烯酸树脂和聚烯烃树脂中的至少一种。

[0194] [实施例]

[0195] 以下,基于实施例和比较例对本公开进行具体说明,但本公开不限定于以下的实施例。

[0196] 《实施例1》

[0197] 作为有机硅聚合物,准备了有机硅树脂(含有溶剂的类型)。具体而言,准备了信越化学工业(株式会社)制的商品名“KR-112”(含有有机溶剂(甲苯、二甲苯),不挥发成分(105℃×3h):70%,动力粘度(25℃):200mm^2/s)。

[0198] 作为含Li的化合物,准备了碳酸锂(Li_2CO_3)的粉末(粒子的最大直径为1μm以上且小于100μm的范围)。

[0199] 在“KR-112”中加入碳酸锂的粉末,进行混合,得到均匀的糊状原料混合物。混合是通过在室温的大气气氛中,使用Primix(株式会社)制的薄膜回转型高速混合器“Filmix”,以20,000rpm搅拌3分钟来进行的。调节碳酸锂的添加量,使得来自碳酸锂的Li相对于来自

有机硅树脂的Si的摩尔比为Li/Si＝1。

[0200] 将原料混合物转移到氧化铝制的坩埚中,在875℃的氮气氛中烧成5小时。使用研钵将烧成物粉碎,使粉碎物通过网眼75μm的筛子,得到复合粒子(负极材料A1)。

[0201] 对负极材料A1(复合粒子)进行SEM-EDX分析。其结果,在复合粒子的截面SEM图像中,能够确认无定形材料相和分散在无定形材料相内的硅酸盐相。能够确认复合粒子在无定形材料相的内部具有空隙,在空隙的内壁面露出硅酸盐相。无定形材料相包含Li、Si、O和C。硅酸盐相的组成主要为Li_2SiO_3。

[0202] 《实施例2》

[0203] 调节碳酸锂的添加量,使得来自碳酸锂的Li相对于来自有机硅树脂的Si的摩尔比成为Li/Si＝0.5,除此以外与实施例1同样地得到复合材料(负极材料A2)。

[0204] 《比较例1》

[0205] 没有在“KR-112”中加入碳酸锂(仅使用“KR-112”进行烧成),除此以外与实施例1同样地得到复合粒子(负极材料B1)。

[0206] 对负极材料B1(复合粒子)进行SEM-EDX分析。在复合粒子的截面SEM图像中,能够确认无定形材料相,但没能确认分散在无定形材料相内的硅酸盐相。

[0207] [评价1]

[0208] 按照以下的顺序,对于实施例1～2和比较例1的负极材料,分别制作具备负极材料的试验单元,求出不可逆容量。

[0209] ＜试验单元的制作＞

[0210] (工作电极(负极)的制作)

[0211] 将负极材料、碳纳米管(CNT)、聚丙烯酸(PAA)、苯乙烯-丁二烯共聚物橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)和适量的水混合,制备负极浆料。相对于负极材料100质量份,CNT、PAA、CMC和SBR的添加量分别为0.5质量份、5质量份、5质量份和5质量份。

[0212] 在作为集电体的电解铜箔的一面涂布负极浆料,冲压成2cm×2cm的尺寸后,进行干燥,形成负极合剂层。这样得到负极。

[0213] (对电极的制作)

[0214] 在电解铜箔(集电体)的一面贴附锂金属箔,冲压成一边为2.5cm的正方形,制作对电极。

[0215] (电解液的制备)

[0216] 得到以EC:EMC:DMC＝4:1:15的体积比含有碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂。在混合溶剂中以1.3mol/L的浓度溶解$LiPF_6$,调制电解液。

[0217] (试验单元的组装)

[0218] 隔着隔膜使负极和对电极相对配置,构成电极体。隔膜使用聚烯烃制的微多孔膜。将电极体收纳在由铝层压片构成的外装体内,注入电解液后,将外装体的开口部密封。此时,使安装在负极和对电极上的引线的一部分分别从外装体露出。这样得到试验单元。

[0219] ＜充放电试验＞

[0220] 对于试验单元,在25℃的恒温槽中进行以下的充电和放电。充电和放电之间的暂停时间为20分钟。

[0221] (充电)

[0222] 以0.1C(1C是将设计容量在1小时内放电的电流值)进行恒流充电,直至单元电压成为0.005V。之后的暂停时间为20分钟。接着,以0.01C进行恒流充电,直至单元电压成为0.005V。之后的暂停时间为20分钟。进而,以0.001C进行恒流充电,直至单元电压成为0.005V。

[0223] (放电)

[0224] 以0.1C进行恒流放电,直至单元电压成为1V。之后的暂停时间为20分钟。接着,以0.01C进行恒流放电,直至单元电压成为1V。之后的暂停时间为20分钟。进而,以0.001C进行恒流放电,直至单元电压成为1V。

[0225] 通过上述充放电,求出负极材料(复合粒子)的每单位质量的充电容量和放电容量,将充电容量减去放电容量得到的值作为不可逆容量求出。不可逆容量以比较例1的电池B1的不可逆容量为100时的相对值表示。

[0226] 评价结果示于表1。

[0227] 表1

[0228]

负极材料	原料混合物中的摩尔比 Li/Si	无定形材料相中分散的硅酸盐相	无定形材料相内的空隙	不可逆容量(相对值)
A1	1	有	有	43.6
A2	0.5	有	有	59.4
B1	-	无	无	100

[0229] 与负极材料B1相比,负极材料A1和A2的不可逆容量大幅降低。

[0230] 《实施例3》

[0231] 作为有机硅聚合物,准备了与实施例1相同的有机硅树脂(含有溶剂的类型)。作为含Li的化合物,准备了与实施例1相同的碳酸锂的粉末。作为构成活性相的材料,准备了硅的纳米粒子(平均粒径40nm)。

[0232] 在“KR-112”中加入碳酸锂的粉末和硅的纳米粒子,进行混合,得到均匀的糊状原料混合物。混合是通过在室温的大气气氛中,使用Primix(株式会社)制的薄膜回转型高速混合器“Filmix”,以20,000rpm搅拌3分钟来进行的。

[0233] 调节碳酸锂的添加量,使得来自碳酸锂的Li相对于来自有机硅树脂的Si的摩尔比成为Li/Si=1。相对于“KR-112”100质量份,硅的纳米粒子的添加量为11.9质量份。

[0234] 将原料混合物转移到氧化铝制的坩埚中,在875℃的氮气氛中烧成5小时。使用研钵将烧成物粉碎,使粉碎物通过网眼75μm的筛子,得到复合粒子(负极材料A3)。

[0235] 对负极材料A3(复合粒子)进行SEM-EDX分析。在复合粒子的截面SEM图像中,能够确认无定形材料相以及分散在无定形材料相内的硅酸盐相和活性相。能够确认在无定形材料相的内部具有空隙,在空隙的内壁面露出硅酸盐相。无定形材料相包含Li、Si、O和C。硅酸盐相的组成主要为Li_2SiO_3。

[0236] 《实施例4》

[0237] 调节碳酸锂的添加量,使得来自碳酸锂的Li相对于来自有机硅树脂的Si的摩尔比成为Li/Si=0.5。相对于“KR-112”100质量份,硅的纳米粒子的添加量为11.2质量份。除上述以外,与实施例3同样地得到复合粒子(负极材料A4)。

[0238] 《比较例2》

[0239] 没有在“KR-112”中加入碳酸锂的粉末。相对于有机硅树脂100质量份,硅的纳米粒子的添加量为10.3质量份。除上述以外,与实施例3同样地得到复合粒子(负极材料B2)。

[0240] 对负极材料B2(复合粒子)进行SEM-EDX分析。在复合粒子的截面SEM图像中,能够确认无定形材料相和分散在无定形材料相内的活性相,但没能确认分散在无定形材料相内的硅酸盐相。

[0241] [评价2]

[0242] 对于实施例3～4和比较例2的负极材料,分别通过与[评价1]同样的方法,制作具备负极材料的试验单元,进行充放电,求出不可逆容量。不可逆容量以比较例2的电池B2的不可逆容量为100时的相对值表示。进而,求出放电容量相对于充电容量的比例(百分率)作为初次充放电效率。

[0243] 评价结果示于表2。

[0244] 表2

[0245]

负极材料	原料混合物中的摩尔比 Li/Si	无定形材料相中分散的硅酸盐相	无定形材料相中分散的活性相	无定形材料相内的空隙	不可逆容量(相对值)	初次充放电效率(%)
A3	1	有	有	有	33.8	52.5
A4	0.5	有	有	有	36.8	62.0
B2	-	无	有	无	100	46.8

[0246] 与负极材料B2相比,负极材料A3和A4的不可逆容量大幅降低,充放电效率提高。

[0247] 产业可利用性

[0248] 本公开涉及的二次电池用负极材料可用于作为移动通信设备、便携式电子设备等的主电源使用的二次电池。

[0249] 结合目前优选的实施方案对本发明进行了说明,但不应将这种公开解释为限制性的。通过阅读上述公开内容,本发明所属技术领域的普通技术人员能够明确各种变形和变更。因此,所附权利要求应被解释为包括在不脱离本发明的主旨和范围的情况下的所有变形和变更。

[0250] 附图标记说明

[0251] 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:封栓,20:负极材料,21:复合粒子,22:无定形材料相,23:活性相,24:硅酸盐相,25:导电层,26:空隙

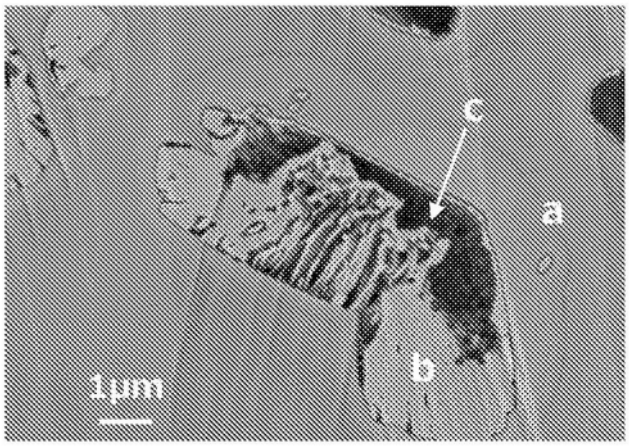


图1

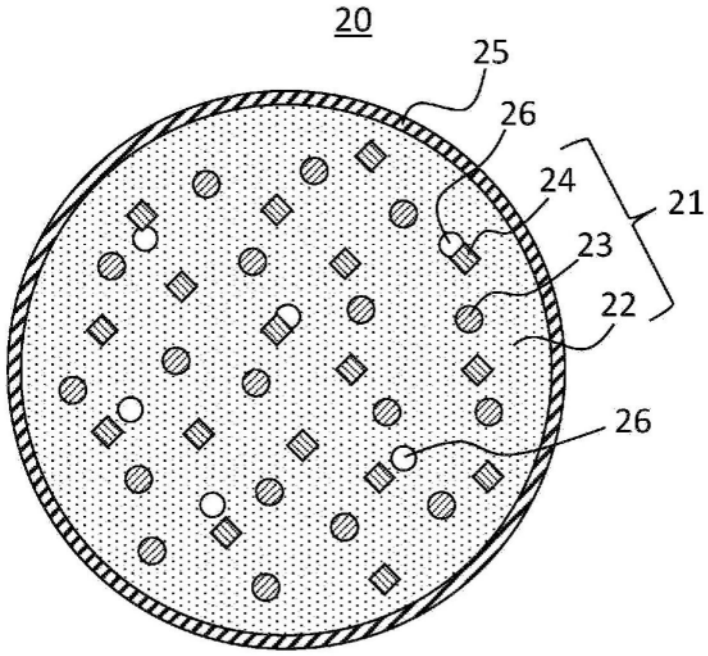


图2

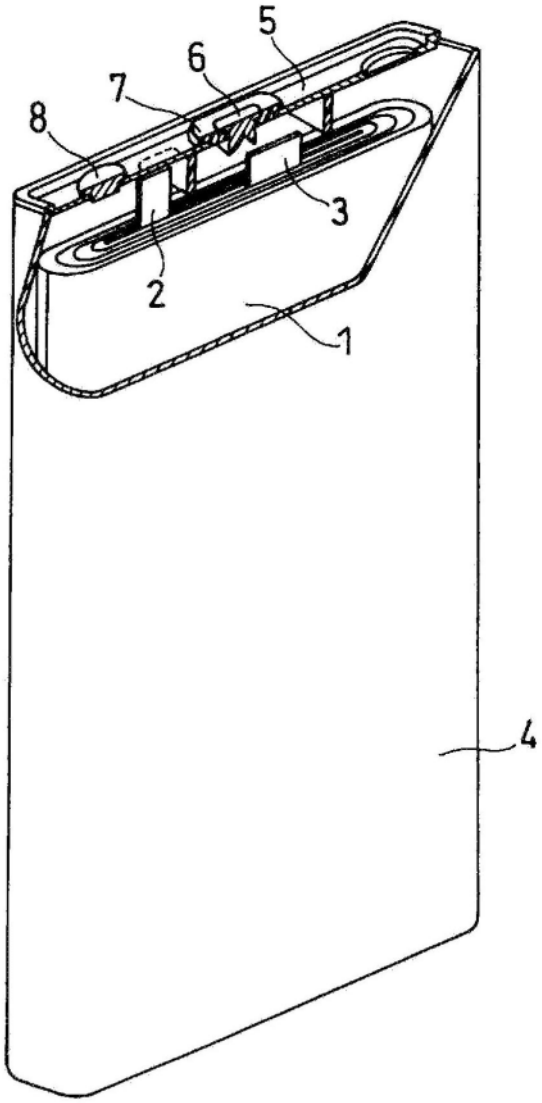


图3