



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113178559 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 25

(21) 申请号 202110480492.9

(22) 申请日 2016.11.04

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113178559 A

(43) 申请公布日 2021.07.27

(30) 优先权数据  
2015-225323 2015.11.18 JP

(62) 分案原申请数据  
201680067722.6 2016.11.04

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 广瀬贵一 加茂博道

(74) 专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司  
72003

专利代理师 向勇 崔炳哲

(51) Int.Cl.  
H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/485 (2010.01)  
H01M 4/583 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 4/1391 (2010.01)  
H01M 4/66 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件  
WO 2015025443 A1, 2015.02.26  
JP 2013161705 A, 2013.08.19

审查员 邵囡

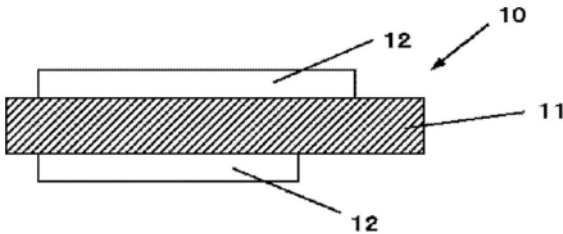
权利要求书2页 说明书21页 附图3页

(54) 发明名称

负极活性物质、锂离子二次电池及其制造方法、混合负极活性物质材料、负极

(57) 摘要

一种负极活性物质,包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质的特征在于,所述负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒包含硅化合物 $\text{SiO}_x$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 1.6$ ;所述负极活性物质颗粒的至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,并且,所述负极活性物质颗粒,其由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足下述式1或式2, $A > B > D \cdots (1)$ ,  $A > C > D \cdots (2)$ 。由此,提供一种负极活性物质,其在作为锂离子二次电池的负极活性物质使用时,能够增加电池容量,且能够提升循环特性和初始充放电特性。



1. 一种负极活性物质,其包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质的特征在于,所述负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒包含硅化合物 $\text{SiO}_x$ ,  $0.5 \leq x \leq 1.6$ ;

所述负极活性物质颗粒的至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,

所述负极活性物质颗粒,其由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足以下式1和式2,

$$A > B > D \cdots (1),$$

$$A > C > D \cdots (2).$$

2. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,

所述由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的在作为化学位移值的 $-130\text{ppm}$ 附近具有峰。

3. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,

所述硅化合物颗粒,其根据X射线衍射所获得的由Si (111) 结晶面所导致的衍射峰的半值宽度 $2\theta$ 是 $1.2^\circ$ 以上,并且,对应于所述结晶面的微晶尺寸为 $7.5\text{nm}$ 以下。

4. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,

制作由负极电极与对电极锂构成的试验电池,所述负极电极包含所述负极活性物质与碳类活性物质的混合物,并对所述试验电池实施30次由充电与放电构成的充放电,所述充电是以使锂插入所述负极活性物质中的方式来使电流流动,所述放电是以使锂从所述负极活性物质脱离的方式来使电流流动,并描绘出一图表,所述图表显示将各充放电中的放电容量Q利用以所述对电极锂为基准的所述负极电极的电位V进行微分而得的微分值 $dQ/dV$ 与所述电位V的关系,此时,在第X次以后的放电时,其中, $1 \leq X \leq 30$ ,所述负极电极在电位V为 $0.4\text{V} \sim 0.55\text{V}$ 的范围内具有峰。

5. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,

所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

6. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,

所述负极活性物质颗粒在表层部包含碳材料。

7. 如权利要求6所述的负极活性物质,其中,

所述碳材料的平均厚度为 $10\text{nm}$ 以上且 $5000\text{nm}$ 以下。

8. 一种混合负极活性物质材料,其特征在于,

包含权利要求1~7中任一项所述的负极活性物质、以及碳类活性物质。

9. 一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,

所述负极包含权利要求8所述的混合负极活性物质材料,并且,相对于所述负极活性物质与所述碳类活性物质的质量的合计量,所述负极活性物质的质量比例为6质量%以上。

10. 一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,

所述负极具有负极活性物质层与负极集电体,所述负极活性物质层是由权利要求8所述的混合负极活性物质材料形成;

所述负极活性物质层被形成于所述负极集电体上;

并且,所述负极集电体包含碳和硫,且它们的含量皆为100质量ppm以下。

11. 一种锂离子二次电池,其特征在于,

使用了包含权利要求1~7中任一项所述的负极活性物质的负极,来作为负极。

12.一种非水电解质二次电池用负极的制造方法,其特征在于,包含下述工序:

制作负极活性物质颗粒的工序,所述负极活性物质颗粒含有包含硅化合物 $\text{SiO}_x$ 的硅化合物颗粒, $0.5 \leq x \leq 1.6$ ;

使用热掺杂法对所述硅化合物颗粒进行改性,然后根据氧化还原法进行改性,由此,使所述硅化合物颗粒的至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的工序;及,

筛选工序,其自所述负极活性物质颗粒筛选出以下负极活性物质颗粒,也就是至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,且由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足以下式1和式2,

$$A > B > D \cdots (1),$$

$$A > C > D \cdots (2);$$

并且,使用所述筛选出来的所述负极活性物质颗粒,来制造负极活性物质,使用所述制造的负极活性物质,来制造非水电解质二次电池用负极。

## 负极活性物质、锂离子二次电池及其制造方法、混合负极活性物质材料、负极

[0001] 本申请是申请日为2016年11月04日、申请号为201680067722.6、发明名称为“负极活性物质、锂离子二次电池及其制造方法、混合负极活性物质材料、负极”的申请的分案申请。

### 技术领域

[0002] 本发明涉及一种负极活性物质、混合负极活性物质材料、非水电解质二次电池用负极、锂离子二次电池、负极活性物质的制造方法、以及锂离子二次电池的制造方法。

### 背景技术

[0003] 近年来,以行动式终端等为代表的小型电子机器广泛普及,而强力要求进一步小型化、轻量化及长寿化。针对这种市场要求,推进了一种二次电池的开发,所述二次电池特别小型且轻量,并且能够获得高能量密度。此二次电池的应用不限于小型电子机器,对于以汽车等为代表的大型电子机器、以房屋等为代表的蓄电系统的应用也正在研究之中。

[0004] 其中,锂离子二次电池易于实行小型化及高容量化,并且,能够获得比铅电池、镍镉电池更高的能量密度,因此备受期待。

[0005] 上述锂离子二次电池具备正极和负极、隔板、及电解液,且负极包含与充放电反应相关的负极活性物质。

[0006] 作为此负极活性物质,广泛使用碳材料,另一方面,最近的市场要求进一步提升电池容量。为了提升电池容量,正在研究使用硅来作为负极活性物质材料。原因在于,硅的理论容量(4199mAh/g)比石墨的理论容量(372mAh/g)大10倍以上,因此可期待大幅提升电池容量。作为负极活性物质材料的硅材料的开发,不仅对于硅单体,对于以合金、氧化物为代表的化合物等也正在研究中。另外,活性物质形状,正在研究从由碳材料所实施的标准涂布型到直接沉积在集电体上的一体型。

[0007] 然而,如果使用硅作为负极活性物质的主原料,则在充放电时负极活性物质会膨胀、收缩,因此主要在负极活性物质表层附近容易碎裂。另外,在活性物质内部会生成离子性物质,而使负极活性物质成为易于碎裂的物质。如果负极活性物质表层碎裂,则会因此导致产生新生表面,而活性物质的反应面积增加。此时,在新生表面会发生电解液的分解反应,并且在新生表面上会形成电解液的分解物也就是被膜,因此耗费电解液。因此,使循环特性易于降低。

[0008] 至此,为了提升电池初始效率和循环特性等,对于以硅材料为主要材料的锂离子二次电池用负极材料、电极构成进行了各种研究。

[0009] 具体来说,为了获得良好的循环特性和高安全性,使用气相法来使硅和非晶二氧化硅同时沉积(参照例如专利文献1)。另外,为了获得高电池容量和安全性,在硅氧化物颗粒的表层设置碳材料(导电材料)(参照例如专利文献2)。进一步,为了改善循环特性并且获得高输入输出特性,制作含有硅和氧的活性物质,并且在集电体附近形成氧比率较高的活

性物质层(参照例如专利文献3)。另外,为了使循环特性提升,使硅活性物质中含有氧,且以下述方式形成:平均含氧量为40at%以下,并且在集电体附近的含氧量较多(参照例如专利文献4)。

[0010] 另外,为了改善初次充放电效率,使用含有硅(Si)相、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{M}_y\text{O}$ 金属氧化物的纳米复合物(参照例如专利文献5)。另外,为了改善循环特性,将 $\text{SiO}_x$  ( $0.8 \leq x \leq 1.5$ , 粒径范围=  $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ )与碳材料混合,并高温煅烧(参照例如专利文献6)。另外,为了改善循环特性,将负极活性物质中的氧相对于硅的摩尔比设为 $0.1 \sim 1.2$ ,并将活性物质控制在活性物质于集电体界面附近的摩尔比的最大值与最小值的差值成为 $0.4$ 以下的范围内(参照例如专利文献7)。另外,为了使电池负荷特性提升,使用含有锂的金属氧化物(参照例如专利文献8)。另外,为了使循环特性改善,在硅材料表层上形成硅烷化合物等疏水层(参照例如专利文献9)。另外,为了改善循环特性,使用氧化硅,并在其表层形成石墨被膜,由此赋予导电性(参照例如专利文献10)。在专利文献10中,关于由与石墨被膜相关的拉曼光谱(Raman spectrum)所获得的位移值,在 $1330\text{cm}^{-1}$ 和 $1580\text{cm}^{-1}$ 处出现宽峰,并且它们的强度比 $I_{1330}/I_{1580}$ 为 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。另外,为了高电池容量、改善循环特性,使用一种颗粒,所述颗粒具有分散在二氧化硅中的硅微晶相(参照例如专利文献11)。另外,为了使过充电、过放电特性提升,使用将硅与氧的原子数比控制为 $1:y$  ( $0 < y < 2$ )的硅氧化物(参照例如专利文献12)。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1:日本特开2001-185127号公报;

[0014] 专利文献2:日本特开2002-042806号公报;

[0015] 专利文献3:日本特开2006-164954号公报;

[0016] 专利文献4:日本特开2006-114454号公报;

[0017] 专利文献5:日本特开2009-070825号公报;

[0018] 专利文献6:日本特开2008-282819号公报;

[0019] 专利文献7:日本特开2008-251369号公报;

[0020] 专利文献8:日本特开2008-177346号公报;

[0021] 专利文献9:日本特开2007-234255号公报;

[0022] 专利文献10:日本特开2009-212074号公报;

[0023] 专利文献11:日本特开2009-205950号公报;

[0024] 专利文献12:日本专利第2997741号说明书。

## 发明内容

[0025] 如上所述,近年来,以电子机器为代表的小型行动装置的高性能化、多功能化不断进展,其主要电源也就是锂离子二次电池要求增加电池容量。作为解决此问题的方法之一,期望开发一种锂离子二次电池,其由使用硅系活性物质作为主要材料的负极所构成。另外,期望使用硅系活性物质的锂离子二次电池的初次效率、循环特性与使用碳材料的锂离子二次电池同等近似。然而,尚未提案一种负极活性物质,其显示与使用碳材料的锂离子二次电池同等的初次效率、循环稳定性。

[0026] 本发明是有鉴于上述问题点而完成,其目的在于提供一种负极活性物质、包含此负极活性物质的混合负极活性物质材料、包含此混合负极活性物质材料的非水电解质二次电池用负极、及锂离子二次电池,所述负极活性物质在作为锂离子二次电池的负极活性物质使用时,能够增加电池容量,且能够提升循环特性和初始充放电特性。

[0027] 另外,本发明的目的亦在于提供一种负极活性物质的制造方法及锂离子二次电池的制造方法,所述负极活性物质的如上所述的电池特性优异。

[0028] 为了达成上述目的,本发明提供一种负极活性物质,其包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质的特征在于,前述负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒包含硅化合物 $\text{SiO}_x$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 1.6$ ;前述负极活性物质颗粒的至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,并且,前述负极活性物质颗粒,其由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足下述式1或式2,

[0029]  $A > B > D \cdots (1)$ ,

[0030]  $A > C > D \cdots (2)$ 。

[0031] 本发明的负极活性物质,包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质颗粒包含硅化合物颗粒,因此能够提升电池容量。另外,预先将硅化合物中的一部分的会在二次电池充电时与锂进行反应而成为不可逆成分的 $\text{SiO}_2$ ,改性成结晶性的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 等硅酸锂,因此能够减少充电时所产生的不可逆容量。另外,当负极活性物质颗粒满足上述式1或式2时,可认为以 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 和Si为基准计,负极活性物质颗粒中包含的 $\text{SiO}_2$ 较少,或以 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为基准计, $\text{SiO}_2$ 较少。因此,能够提升电池的初始效率和循环特性。另外,若如式1般地满足 $A > B$ ,则可认为多数的 $\text{SiO}_2$ 变质成 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,因此电池的不可逆容量减少。进一步,若如式1般地满足 $B > D$ ,则可认为存在足够量的硅(Si),所述Si在电池充放电时能够吸留锂,因此能够获得更高的电池容量。另外,若如式2般地满足 $A > C$ ,可认为在使 $\text{SiO}_2$ 变化而得的硅酸锂中,相较于容易溶析至水系浆料等且不稳定的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,存在较多的稳定的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,因此对于在制作电极时使用的水系浆料的稳定性提升,且电池的循环特性亦提升。另外,若如式2般地满足 $A > C$ 且满足 $C > D$ ,则能够成为一种负极活性物质,所述负极活性物质为稳定,并且能够减少 $\text{SiO}_2$ 所引起的不可逆容量。

[0032] 此时,优选为前述由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的在作为化学位移值的 $-130\text{ppm}$ 附近具有峰。

[0033] 在化学位移值为 $-130\text{ppm}$ 附近的位置获得的峰,推测为源自非晶硅(以下亦称为a-Si)的峰。当以这样的方式检测出源自非晶硅的峰时,可认为 $\text{SiO}_2$ 更充分地被改性,因此能够成为一种负极活性物质,所述负极活性物质能够更提升二次电池的初始效率和循环特性。

[0034] 另外,此时优选为前述由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的在作为化学位移值的 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处具有峰。

[0035] 在作为化学位移值的 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 的范围内出现的峰亦是源自非晶硅的峰。因此,与上述同样地,能够成为一种负极活性物质,所述负极活性物质能够更提升二次电池的初始效率和循环特性。

[0036] 另外,前述硅化合物颗粒,优选为:根据X射线衍射所获得的由Si(111)结晶面所导

致的衍射峰的半值宽度( $2\theta$ )是 $1.2^\circ$ 以上,并且,对应于所述结晶面的微晶尺寸为 $7.5\text{nm}$ 以下。

[0037] 若将硅化合物颗粒具有上述硅结晶性的负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用,则能够获得更良好的循环特性和初始充放电特性。

[0038] 另外,优选为:制作由负极电极与对电极锂构成的试验电池,所述负极电极包含前述负极活性物质与碳类活性物质的混合物,并对所述试验电池实施30次由充电与放电构成的充放电,所述充电是以使锂插入前述负极活性物质中的方式来使电流流动,所述放电是以使锂从所述负极活性物质脱离的方式来使电流流动,并描绘出一图表,所述图表显示将各充放电中的放电容量 $Q$ 利用以前述对电极锂为基准的前述负极电极的电位 $V$ 进行微分而得的微分值 $dQ/dV$ 与前述电位 $V$ 的关系,此时,在第 $X$ 次以后的放电时,其中, $1 \leq X \leq 30$ ,前述负极电极在电位 $V$ 为 $0.4\text{V} \sim 0.55\text{V}$ 的范围内具有峰。

[0039]  $V-dQ/dV$ 曲线中的上述峰与硅材料的峰类似,且在更高电位侧的放电曲线急剧地上升,因此在实行电池设计时,容易显现容量。另外,若上述峰在30次以内的充放电时显现,则能够成为一种负极活性物质,所述负极活性物质能够形成稳定的块体。

[0040] 另外,前述负极活性物质颗粒,优选为中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0041] 若中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,则能够抑制下述情形:由于每单位质量的表面积增加,导致电池不可逆容量增加。另一方面,若将中值粒径设为 $15\mu\text{m}$ 以下,则颗粒不易碎裂,因此不易出现新生表面。

[0042] 另外,前述负极活性物质颗粒,优选为在表层部包含碳材料。

[0043] 如此一来,负极活性物质颗粒在其表层部包含碳材料,由此能够获得导电性的提升。

[0044] 另外,前述碳材料的平均厚度,优选为 $10\text{nm}$ 以上且 $5000\text{nm}$ 以下。

[0045] 若碳材料的平均厚度为 $10\text{nm}$ 以上,则能够获得导电性的提升。另外,若用以被覆的碳材料的平均厚度为 $5000\text{nm}$ 以下,则根据将包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质使用于锂离子二次电池,能够确保充分量的硅化合物颗粒,因此能够抑制电池容量下降。

[0046] 本发明提供一种混合负极活性物质材料,其特征在于:包含上述负极活性物质与碳类活性物质。

[0047] 如此一来,作为用以形成负极活性物质层的材料,同时包含本发明的负极活性物质(硅系负极活性物质)与碳类活性物质,由此能够提升负极活性物质层的导电性,并且能够缓和伴随充电所引起的膨胀应力。另外,利用将硅系负极活性物质混合至碳类活性物质中,能够增加电池容量。

[0048] 另外,为了达成上述目的,本发明提供一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,所述负极包含上述混合负极活性物质材料,并且,相对于前述负极活性物质与前述碳类活性物质的质量的合计量,前述负极活性物质的质量比例为6质量%以上。

[0049] 若相对于上述负极活性物质(硅系负极活性物质)与碳类活性物质的质量的合计量,负极活性物质(硅系负极活性物质)的质量比例为6质量%以上,则能够更提升电池容量。

[0050] 另外,为了达成上述目的,本发明提供一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,所述负极具有负极活性物质层与负极集电体,所述负极活性物质层是由上述混合负极

活性物质材料形成;前述负极活性物质层被形成于前述负极集电体上;并且,前述负极集电体包含碳和硫,且它们的含量皆为100质量ppm以下。

[0051] 如此一来,用以构成负极电极的负极集电体包含如上所述的量的碳和硫,由此能够抑制充电时的负极电极变形。

[0052] 另外,为了达成上述目的,本发明提供一种锂离子二次电池,其特征在于,使用了包含上述负极活性物质的负极。

[0053] 若是使用了包含这种负极活性物质的负极的锂离子二次电池,则为高容量并且能够获得良好的循环特性和初始充放电特性。

[0054] 另外,为了达成上述目的,本发明提供一种负极活性物质的制造方法,是制造包含负极活性物质颗粒的负极活性物质的方法,所述负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒,所述负极活性物质的制造方法的特征在于,包含下述工序:制作负极活性物质颗粒的工序,所述负极活性物质颗粒含有包含硅化合物 $\text{SiO}_x$ 的硅化合物颗粒,其中, $0.5 \leq x \leq 1.6$ ;及,筛选工序,其自前述负极活性物质颗粒筛选出下述负极活性物质颗粒,也就是至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,且由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足下述式1或式2,

[0055]  $A > B > D \cdots (1)$ ,

[0056]  $A > C > D \cdots (2)$ ;

[0057] 并且,使用所述筛选出来的前述负极活性物质颗粒,来制造负极活性物质。

[0058] 利用以这样的方式筛选硅系活性物质颗粒来制造负极活性物质,能够制造一种负极活性物质,所述负极活性物质在作为锂离子二次电池的负极活性物质使用时,为高容量并且具有良好的循环特性和初始充放电特性。

[0059] 另外,为了达成上述目的,本发明提供一种锂离子二次电池的制造方法,其特征在于,使用通过上述负极活性物质的制造方法制造出来的负极活性物质来制作负极,并使用所述制作出来的负极来制造锂离子二次电池。

[0060] 根据使用以上述方式制造出来的负极活性物质,能够制造一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池为高容量并且具有良好的循环特性和初始充放电特性。

[0061] 本发明的负极活性物质,在作为二次电池的负极活性物质使用时,为高容量且能够获得良好的循环特性和初始充放电特性。另外,包含此负极活性物质的混合负极活性物质材料、负极、及锂离子二次电池,也能够获得相同的功效。另外,若是本发明的负极活性物质的制造方法,则能够制造一种负极活性物质,所述负极活性物质在作为二次电池的负极活性物质使用时,具有良好的循环特性和初始充放电特性。

## 附图说明

[0062] 图1是表示本发明的锂离子二次电池用负极的构成的剖面图。

[0063] 图2是表示本发明的锂离子二次电池的构成例(层合薄膜型)的图。

[0064] 图3是使用 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR来测定包含非晶硅的 $\text{SiO}_x$ 时所获得的波谱的一例。

[0065] 图4是实施例1-1、实施例1-2及比较例1-1中所测定出来的 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱。

[0066] 图5是表示实施例8-1、比较例8-1中的电池容量的增加率的图表。



## 具体实施方式

[0067] 以下,针对本发明说明实施方式,但本发明并不限于以下说明。

[0068] 如前所述,作为增加锂离子二次电池的电池容量的方法之一,正在研究下述方法:使用以硅系活性物质作为主要材料来使用的负极。使用此硅系活性物质的锂离子二次电池,期望其初始充放电特性、循环特性与使用碳材料的锂离子二次电池的初始充放电特性、循环特性同等近似,但是并未提出一种硅系活性物质,其显示与使用碳材料的锂离子二次电池同等的初始效率和循环稳定性。

[0069] 因此,本发明人为了获得一种负极活性物质而反复专心研究,所述负极活性物质在使用于二次电池时,为高电池容量,并且循环特性和初次效率良好,从而完成本发明。

[0070] 本发明的负极活性物质,包含负极活性物质颗粒。而且,所述负极活性物质颗粒,含有硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒包含硅化合物 $\text{SiO}_x$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。所述负极活性物质颗粒的至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,并且由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足下述式1或式2,

[0071]  $A > B > D \cdots (1)$ ,

[0072]  $A > C > D \cdots (2)$ 。

[0073] 本发明的负极活性物质,包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质颗粒包含硅化合物颗粒,因此能够提升电池容量。另外,预先将硅化合物中的一部分的会于二次电池充电时与锂进行反应而成为不可逆成分的 $\text{SiO}_2$ ,改性成硅酸锂,因此能够减少充电时所产生的不可逆容量。另外,当负极活性物质颗粒满足上述式1或式2时,可认为以 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 和Si为基准计,负极活性物质颗粒中包含的 $\text{SiO}_2$ 较少,或以 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 为基准计, $\text{SiO}_2$ 较少。因此,能够提升电池的初始效率和循环特性。另外,若如式1般地满足 $A > B$ ,则可认为多数的 $\text{SiO}_2$ 变质成 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,因此电池的不可逆容量减少。进一步,若如式1般地满足 $B > D$ ,则可认为存在足够量的Si,所述Si在电池充放电时能够吸留锂,因此能够获得更高的电池容量。另外,若如式2般地满足 $A > C$ ,可认为在使 $\text{SiO}_2$ 变化而得的硅酸锂中,相较于容易溶析至水系浆料等之中且不稳定的 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,存在较多的稳定的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,因此对于在制作电极时使用的水系浆料的稳定性提升,且电池的循环特性亦提升。另外,若如式2般地满足 $A > C$ 且满足 $C > D$ ,则能够成为一种负极活性物质,所述负极活性物质为稳定,并且能够减少 $\text{SiO}_2$ 所引起的不可逆容量。

[0074] <非水电解质二次电池用负极>

[0075] 首先,说明非水电解质二次电池用负极。图1表示本发明的一实施形态中的非水电解质二次电池用负极(以下亦称为“负极”)的剖面构成。

[0076] [负极的构成]

[0077] 如图1所示,负极10的构成为:在负极集电体11上具有负极活性物质层12。此负极活性物质层12,可设置于负极集电体11的双面、或亦可仅设置于负极集电体11的单面。进一步,若是使用了本发明的负极活性物质的负极,则也可无负极集电体11。

[0078] [负极集电体]

[0079] 负极集电体11是优异的导电性材料,并且是由机械强度优异的物质所构成。作为能够用于负极集电体11的导电性材料,可列举例如铜(Cu)和镍(Ni)。此导电性材料,优选为

不会与锂(Li)形成金属间化合物的材料。

[0080] 负极集电体11,优选为:除了主元素以外,还包含碳(C)和硫(S)。原因在于,能够提升负极集电体的物理强度。尤其,原因在于,当具有在充电时会膨胀的活性物质层时,若集电体包含上述元素,则具有抑制包含集电体的电极发生变形的功效。上述含有元素的含量,并无特别限定,其中,优选为分别为100质量ppm以下。原因在于,能够获得更高的变形抑制功效。根据这样的变形抑制功效,能够更提升循环特性。

[0081] 另外,负极集电体11的表面可进行粗糙化,也可不进行粗糙化。被粗糙化的负极集电体,例如是经过电解处理、压纹处理、或化学蚀刻处理的金属箔等。未被粗糙化的负极集电体,例如是轧延金属箔等。

[0082] [负极活性物质层]

[0083] 负极活性物质层12,包含能够吸留、释放锂离子的本发明的负极活性物质,从电池设计上的观点来看,亦可进一步包含负极黏着剂(黏结剂)或导电助剂等其他材料。负极活性物质包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质颗粒包含硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒含有硅化合物 $\text{SiO}_x$ ,其中, $0.5 \leq x \leq 1.6$ 。

[0084] 另外,负极活性物质层12,可包含混合负极活性物质,所述混合负极活性物质包含本发明的负极活性物质(硅系负极活性物质)与碳类活性物质。据此,能够使负极活性物质层的电阻下降,并且缓和伴随充电所引起的膨胀应力。作为碳类活性物质,可使用例如:热裂解碳类、焦炭类、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物煅烧体、碳黑类等。

[0085] 另外,本发明的负极,优选为:相对于硅系负极活性物质与碳类活性物质的质量的合计量,硅系负极活性物质的质量比例为6质量%以上。若相对于硅系负极活性物质与碳类活性物质的质量的合计量,本发明的负极活性物质的质量比例为6质量%以上,则能够确实地提升电池容量。

[0086] 另外,如上所述,本发明的负极活性物质,包含硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒是含有硅化合物( $\text{SiO}_x$ : $0.5 \leq x \leq 1.6$ )的氧化硅材料,优选为x接近1。原因在于,能够获得高循环特性。再者,本发明中的硅化合物的组成不一定意指纯度100%,可包含微量的杂质元素。

[0087] 另外,在本发明的负极活性物质中,硅化合物颗粒,除了结晶性的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 以外,还可进一步含有 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 。这种硅酸锂,也是预先将硅化合物中的于电池充放电时的插入、脱离锂时会不稳定的 $\text{SiO}_2$ 成分,改性成其他硅酸锂而得,因此能够减少在充电时产生的不可逆容量。

[0088] 另外,当使 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 和 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 共存于硅化合物颗粒的块体内部时,能够更提升电池特性。再者,这些硅酸锂,可利用核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)与X射线光电子能谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)来进行定量。XPS与NMR的测定,可根据例如以下条件来实行。

[0089] XPS

[0090] 装置:X射线光电子能谱装置;

[0091] X射线源:单色化的Al  $K\alpha$ 射线;

[0092] X射线斑点直径:100 $\mu\text{m}$ ;

[0093] Ar离子枪溅射条件:0.5kV/2mm $\times$ 2mm。

[0094]  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (魔角旋转核磁共振)

[0095] 装置: Bruker公司制造的700NMR核磁共振频谱仪;

[0096] 探针: 4mmHR-MAS转子50 $\mu\text{L}$ ;

[0097] 试料旋转速度: 10kHz;

[0098] 测定环境温度: 25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0099] 另外, 在本发明中, 负极活性物质颗粒, 优选为由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的在作为化学位移值的 $-130\text{ppm}$ 附近具有峰。在化学位移值为 $-130\text{ppm}$ 附近的位置获得的峰, 推测为源自非晶硅的峰。当以这样的方式检测出源自非晶硅的峰时, 可认为 $\text{SiO}_2$ 更充分地被改性, 因此能够成为一种负极活性物质, 所述负极活性物质能够更提升二次电池的初始效率和循环特性。

[0100] 另外, 在本发明中, 负极活性物质颗粒, 优选为由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的在作为化学位移值的 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处具有峰。在作为化学位移值的 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 的范围内出现的峰亦是源自非晶硅的峰。因此, 与上述同样地, 能够成为一种负极活性物质, 所述负极活性物质能够更提升二次电池的初始效率和循环特性。

[0101] 再者, 源自非晶硅的峰的一例表示于图3。如图3所示, 源自非晶硅的峰是以平缓的峰出现在 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱的化学位移值为 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处的区域。进一步, 源自非晶硅的峰亦出现在化学位移值为 $-130\text{ppm}$ 附近的位置。

[0102] 另外, 硅化合物颗粒, 优选为: 根据X射线衍射所获得的由(111)结晶面所导致的衍射峰的半值宽度(2 $\theta$ )是 $1.2^{\circ}$ 以上, 并且对应于所述结晶面的微晶尺寸为7.5nm以下。硅化合物颗粒中的硅化合物的硅结晶性越低越佳, 尤其, 若硅晶体的存在量较少, 则能够提升电池特性, 进一步能够生成稳定的锂化合物。

[0103] 另外, 在本发明的负极活性物质中, 负极活性物质颗粒, 优选为在表层部包含碳材料。利用负极活性物质在其表层部包含碳材料, 能够获得导电性的提升, 因此, 在将包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质作为二次电池的负极活性物质使用时, 能够提升电池特性。

[0104] 另外, 负极活性物质颗粒的表层部的平均厚度, 优选为10nm以上且5000nm以下。若碳材料的平均厚度为10nm以上, 则能够获得导电性的提升; 若所被覆的碳材料的平均厚度为5000nm以下, 则在将包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质作为二次电池的负极活性物质使用时, 能够抑制电池容量下降。

[0105] 此碳材料的平均厚度, 可利用例如下述顺序来计算。首先, 根据TEM(穿透式电子显微镜)以任意倍率来观察负极活性物质颗粒。此倍率优选为下述倍率: 以能够测定厚度的方式, 能够利用目视确认碳材料的厚度的倍率。继而, 在任意15点测定碳材料的厚度。此时, 优选为: 尽可能不集中在特定处, 广泛且随机地设定测定位置。最后, 计算出上述15点的碳材料的厚度的平均值。

[0106] 碳材料的被覆率, 并无特别限定, 较理想是尽可能高。若被覆率为30%以上, 则能够更提升导电性, 因此较佳。碳材料的被覆方法, 并无特别限定, 优选为糖碳法、烃气的热裂解法。原因在于, 能够提升被覆率。

[0107] 另外, 优选为负极活性物质颗粒的中值粒径( $D_{50}$ : 累积体积成为50%时的粒径)为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。原因在于, 若中值粒径在上述范围内, 则在充放电时容易吸留、释放

锂离子,并且颗粒不易碎裂。若中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,则能够缩小每单位质量的表面积,而能够抑制电池不可逆容量增加。另一方面,若将中值粒径设为 $15\mu\text{m}$ 以下,则使颗粒不易碎裂,因此不易出现新生表面。

[0108] 另外,本发明的负极活性物质(硅系活性物质),优选为:制作由负极电极与对电极锂构成的试验电池,所述负极电极包含所述硅系活性物质与碳类活性物质的混合物,并对所述试验电池实施30次由充电与放电构成的充放电,所述充电是以使锂插入硅系活性物质中的方式来使电流流动,所述放电是以使锂从硅系活性物质脱离的方式来使电流流动,并描绘出一图表,所述图表显示将各充放电中的放电容量 $Q$ 利用以对电极锂为基准的负极电极的电位 $V$ 进行微分而得的微分值 $dQ/dV$ 与电位 $V$ 的关系,此时,在第 $X$ 次以后的放电时,其中, $1 \leq X \leq 30$ ,负极电极在电位 $V$ 为 $0.4V \sim 0.55V$ 的范围内具有峰。 $V-dQ/dV$ 曲线中的上述峰与硅材料的峰类似,且在更高电位侧的放电曲线急剧地上升,因此在实行电池设计时,容易显现容量。另外,若是能够在30次以内的充放电时显现上述峰的负极活性物质,则可以判断能够形成稳定的块体。

[0109] 作为负极活性物质层中包含的负极黏着剂,可使用例如:高分子材料、合成橡胶等任一种以上。高分子材料,例如是:聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、芳纶、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、羧甲基纤维素等。合成橡胶,例如是:苯乙烯丁二烯系橡胶、氟系橡胶、乙烯丙烯二烯等。

[0110] 作为负极导电助剂,可使用例如:碳黑、乙炔黑、石墨、科琴黑、碳纳米管、及碳纳米纤维等碳材料的任一种以上。

[0111] 负极活性物质层,是利用例如涂布法来形成。涂布法是指下述方法:将负极活性物质颗粒与上述黏着剂等,根据需要而与导电助剂、碳材料混合后,使其分散于有机溶剂或水等中,并进行涂布。

[0112] 负极,可根据例如下述程序来制造。首先,说明使用于负极的负极活性物质的制造方法。一开始先制作含有硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒,所述硅化合物颗粒包含硅化合物( $\text{SiO}_x$ : $0.5 \leq x \leq 1.6$ )。然后,自所述负极活性物质颗粒筛选出下述负极活性物质颗粒:至少一部分含有晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,且由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足下述式1或式2,

[0113]  $A > B > D \cdots (1)$ ,

[0114]  $A > C > D \cdots (2)$ 。

[0115] 而且,使用所筛选的负极活性物质颗粒,来制造负极活性物质。

[0116] 另外,在制作负极活性物质颗粒时,可进一步具有对硅化合物颗粒被覆碳材料的工序。对硅化合物颗粒表面被覆碳材料而得的负极活性物质颗粒的导电性优异。

[0117] 更具体来说,能以下述方式制造负极活性物质。首先,在惰性气体的存在下、减压下,于 $900^\circ\text{C} \sim 1600^\circ\text{C}$ 的温度范围内,对能够产生氧化硅气体的原料进行加热,来使氧化硅气体产生。考虑到金属硅粉末的表面氧和反应炉中的微量氧的存在,较理想是混合摩尔比在 $0.8 < \text{金属硅粉末}/\text{二氧化硅粉末} < 1.3$ 的范围内。

[0118] 所产生的气体在吸附板上固体化且沉积。继而,在将反应炉内温度降低到 $100^\circ\text{C}$ 以下的状态下,取出沉积物,并使用球磨机、气流粉碎机等来实行粉碎、粉末化。能以上述方式进行,来制作硅化合物颗粒。再者,硅化合物颗粒中的硅微晶,能够利用汽化温度的变更或

生成后的热处理来加以控制。

[0119] 此处,可在硅化合物颗粒的表层生成碳材料层。作为生成碳材料层的方法,较理想是热裂解化学气相沉积法(热裂解CVD法)。针对利用热裂解CVD法来生成碳材料层的方法进行说明。

[0120] 首先,将硅化合物颗粒装入炉内。继而,对炉内导入烃气,并使炉内温度升温。分解温度,并无特别限定,较理想是1200℃以下,更理想是950℃以下。利用将分解温度设为1200℃以下,能够抑制硅化合物颗粒的意料外的歧化。使炉内温度上升至特定温度为止后,在硅化合物颗粒的表面形成碳层。据此,能够制造负极活性物质颗粒。另外,作为碳材料的原料的烃气,并无特别限定,较理想是在 $C_nH_m$ 组成中, $n \leq 3$ 。若 $n \leq 3$ ,则能够降低制造成本,并且能够使分解生成物的物性良好。

[0121] 继而,可对以上述方式制作的负极活性物质颗粒插入锂,来进行改性。此时,可使负极活性物质颗粒中含有结晶性的 $Li_2SiO_3$ 、及 $Li_4SiO_4$ 等硅酸锂。

[0122] 锂的插入,优选为根据热掺杂法来实行。此时,可利用例如下述方式进行改性:将负极活性物质颗粒与氢化锂粉末或锂粉末混合,且在非氧化气氛下进行加热。作为非氧化气氛,可使用例如氩(Ar)气氛等。更具体来说,首先,在氩气氛下将氢化锂粉末或锂粉末与氧化硅粉末充分混合,并实行密封,然后将密封后的容器整个进行搅拌,由此均匀化。然后,在700℃~750℃的范围内进行加热,来实行改性。另外,此时,要将锂自硅化合物脱离,可使用下述方法:将加热后的粉末充分冷却,然后利用醇或碱性水、弱酸或纯水来进行清洗。

[0123] 另外,亦可根据氧化还原法来对负极活性物质颗粒插入锂。在利用氧化还原法来进行的改性中,例如,首先,将氧化硅颗粒浸泡在将锂溶于醚溶剂而得的溶液A中,由此能够插入锂。可使此溶液A中进一步含有多环芳香族化合物或直链聚仲苯化合物。插入锂后,将氧化硅颗粒浸泡在包含多环芳香族化合物或其衍生物的溶液B中,由此能够将活性锂自负极活性物质颗粒脱离。此溶液B的溶剂,可使用例如:醚系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、醇系溶剂、胺系溶剂、或这些溶剂的混合溶剂。进一步,在浸泡于溶液B后,将负极活性物质颗粒浸泡于包含醇系溶剂、羧酸系溶剂、水或这些溶剂的混合溶剂的溶液C中,由此能够将更多的活性锂自负极活性物质颗粒脱离。另外,可使用溶液C'来代替溶液C,所述溶液C'包含作为溶质的分子中具有醌型结构的化合物,且包含作为溶剂的醚系溶剂、酮系溶剂、酯系溶剂、或这些溶剂的混合溶剂。另外,可重复将负极活性物质颗粒浸泡于溶液B、C、C'中。若以这样的方式进行,在插入锂后脱离活性锂,则能够形成一种耐水性更高的负极活性物质。然后,可利用下述方法等来进行清洗:利用醇、溶有碳酸锂的碱性水、弱酸或纯水等来进行清洗。

[0124] 另外,实行根据二种改性方法来进行的改性,由此能够制作一种负极活性物质,所述负极活性物质的改性更加进展,电池特性更提升。更具体来说,更佳是:首先,使用热掺杂法来实行改性,然后实行根据氧化还原法来进行的改性。此时,能够将以热掺杂法未充分进行改性的二氧化硅部,根据氧化还原法来选择性地进行改性。

[0125] 继而,自改性后的负极活性物质颗粒筛选出下述负极活性物质颗粒:至少一部分含有晶质的 $Li_2SiO_3$ ,并且由 $^{29}Si$ -MAS-NMR波谱所获得的源自 $Li_2SiO_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $Li_2Si_2O_5$ 的峰强度C、及源自 $SiO_2$ 的峰强度D,满足下述式1或式2,

[0126]  $A > B > D \cdots (1),$

[0127]  $A > C > D \cdots (2)。$

[0128]  $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR可依如下所述的条件来实施。

[0129]  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR

[0130] 装置:Bruker公司制造的700NMR核磁共振频谱仪;

[0131] 探针:4mmHR-MAS转子50 $\mu\text{L}$ ;

[0132] 试料旋转速度:10kHz;

[0133] 测定环境温度:25 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0134] 另外, $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱中,在化学位移值为 $-72 \sim -75\text{ppm}$ 附近的位置出现的峰为源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰,在 $-83\text{ppm}$ 附近出现的峰为源自Si的峰。另外,在化学位移值为 $-93\text{ppm}$ 附近出现的峰为源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰,在 $-110\text{ppm}$ 附近出现的峰为源自 $\text{SiO}_2$ 的峰。

[0135] 再者,至 $-80 \sim -100\text{ppm}$ 为止,亦有时具有除了 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 以外的硅酸锂的峰。此外,亦有时会在 $-63\text{ppm}$ 附近出现源自 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 的峰。

[0136] 峰强度,是以由 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱所计算出来的自基线起算的峰的高度来表示。此时,可根据一般的方法来计算基线。

[0137] 另外,有时源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的 $-72 \sim -75\text{ppm}$ 附近的峰未取得极大值。此时,峰强度A设为 $-72\text{ppm}$ 处的波谱强度的最大值。另外,当源自Si的 $-83\text{ppm}$ 附近的峰不具有极大值时,峰强度B设为在 $-83\text{ppm}$ 处的强度。另外,当源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的 $-93\text{ppm}$ 附近的峰不具有极大值时,峰强度C设为在 $-93\text{ppm}$ 处的强度。另外,当源自 $\text{SiO}_2$ 的 $-110\text{ppm}$ 附近的峰不具有极大值时,峰强度D设为在 $-110\text{ppm}$ 处的强度。

[0138] 再者,负极活性物质颗粒的筛选,不一定需要每次制造负极活性物质都实行,只要找出并选择满足上述式1和式2的制造条件,然后就可利用与所述选择的条件相同的条件来制造负极活性物质。

[0139] 将以上述方式进行而制作的负极活性物质,与负极黏着剂、导电助剂等其他材料混合,来作成负混极合剂后,加入有机溶剂或水等,来作成浆料。继而,对负极集电体的表面,涂布上述浆料,并使其干燥,来形成负极活性物质层。此时,亦可根据需要而实行热压等。另外,若负极集电体包含各100质量ppm的碳和硫,则能够获得抑制负极变形的功效。以上述方式进行,可制作负极。

[0140] <锂离子二次电池>

[0141] 继而,说明本发明的锂离子二次电池。本发明的锂离子二次电池,使用了包含本发明的负极活性物质的负极。此处,作为具体例,可列举层合薄膜型锂离子二次电池为例子。

[0142] [层合薄膜型锂离子二次电池的构成]

[0143] 如图2所示的层合薄膜型锂离子二次电池20,主要在片状的外装构件25的内部收纳有卷绕电极体21。此卷绕电极体,是在正极、负极间具有隔板,并卷绕而成。另外,亦存在有下述情况:在正极、负极间具有隔板并收纳有积层体。在任一电极体中,正极上安装有正极引线22,负极上安装有负极引线23。电极体的最外周部,是由保护胶带所保护。

[0144] 正负极引线,例如是从外装构件25的内部朝向外部,以一个方向导出。正极引线22,是由例如铝等导电性材料形成,负极引线23,是由例如镍、铜等导电性材料形成。

[0145] 外装构件25,例如是由融合层、金属层、表面保护层依序积层而成的层合薄膜,此层合薄膜是以融合层与电极体21相对向的方式,2片薄膜的融合层中的外周边部彼此融合、或利用黏合剂等来贴合。融合部,例如是聚乙烯或聚丙烯等的薄膜,金属层是铝箔等。保护

层,例如是耐纶等。

[0146] 外装构件25与正负极引线之间,插入有密着薄膜24,以防止外部气体侵入。此材料,例如是聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃树脂。

[0147] [正极]

[0148] 正极,例如与图1的负极10同样地,在正极集电体的双面或单面具有正极活性物质层。

[0149] 正极集电体,是由例如铝等导电性材料形成。

[0150] 正极活性物质层,包含能够吸留、释放锂离子的正极材料中的任一种或二种以上,且可依据设计而包含黏着剂、导电助剂、分散剂等其他材料。此时,关于黏着剂、导电助剂的详细信息,与例如已记载的负极黏着剂、负极导电助剂相同。

[0151] 作为正极材料,较理想是含锂化合物。此含锂化合物,可列举例如:由锂与过渡金属元素所构成的复合氧化物、或具有锂与过渡金属元素的磷酸化合物。在这些所述的正极材料中,优选为具有镍、铁、锰、钴的至少一种以上的化合物。作为这些正极材料的化学式,是以例如 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或者 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 来表示。上述式中,M1、M2表示至少一种以上的过渡金属元素。 $x$ 、 $y$ 的值随着电池充放电状态而表示不同的值,一般来说,是以 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 来表示。

[0152] 作为具有锂与过渡金属元素的复合氧化物,可列举例如:锂钴复合氧化物( $\text{Li}_x\text{CoO}_2$ )、锂镍复合氧化物( $\text{Li}_x\text{NiO}_2$ )等。作为具有锂与过渡金属元素的磷酸化合物,可列举例如:锂铁磷酸化合物( $\text{LiFePO}_4$ )或锂铁锰磷酸化合物( $\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$  ( $0 < u < 1$ ))等。原因在于,若使用这些正极材料,则能够获得高电池容量,并且亦能够获得优异的循环特性。

[0153] [负极]

[0154] 负极,具有与上述图1的锂离子二次电池用负极10相同的构成,例如,在集电体11的双面具有负极活性物质层12。此负极,优选为:相对于从正极活性物质剂所获得的电容量(作为电池的充电容量),负极充电容量变大。原因在于,能够抑制负极上的锂金属析出。

[0155] 正极活性物质层,设置于正极集电体的双面的一部分上,且负极活性物质层亦设置于负极集电体的双面的一部分上。此时,例如,设置于负极集电体上的负极活性物质层,设置有不存在相对向的正极活性物质层的区域。原因在于,要实行稳定的电池设计。

[0156] 在非相对向区域中,亦即在上述负极活性物质层与正极活性物质层不相对向的区域中,几乎不会受到充放电的影响。因此,负极活性物质层的状态在形成后能够一直维持。据此,能够以不依赖于充放电的有无的方式,来再现性良好地且正确地调查负极活性物质的组成等。

[0157] [隔板]

[0158] 隔板,将正极、负极隔离,来防止两极接触所引起的电流短路,并且使锂离子通过。此隔板,是利用例如由合成树脂或陶瓷所构成的多孔膜来形成,且可具有由2种以上的多孔膜积层而成的积层结构。作为合成树脂,可列举例如:聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

[0159] [电解液]

[0160] 在活性物质层的至少一部分、或隔板中,含浸有液状的电解质(电解液)。此电解液,在溶剂中溶解有电解质盐,且可包含添加剂等其他材料。

[0161] 溶剂,可使用例如非水溶剂。作为非水溶剂,可列举例如:碳酸仲乙酯、碳酸仲丙

酯、碳酸伸丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、或四氢呋喃等。其中,较理想是使用碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种以上。原因在于,能够获得更良好的特性。另外,此时,根据组合碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等高黏度溶剂、与碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低黏度溶剂,能够获得更优势的特性。原因在于,能够提升电解质盐的解离性和离子移动度。

[0162] 当使用合金系负极时,尤其,作为溶剂,较理想是含有卤化链状碳酸酯或卤化环状碳酸酯中的至少一种。据此,尤其在充电时,能够在负极活性物质表面形成稳定的被膜。此处,卤化链状碳酸酯,是指具有卤素作为构成元素(至少一个氢被卤素取代)的链状碳酸酯。另外,卤化环状碳酸酯,是指具有卤素作为构成元素(亦即至少一个氢被卤素取代)的环状碳酸酯。

[0163] 卤素的种类,并无特别限定,优选为氟。原因在于,相较于其他卤素,能够形成更优质的被膜。另外,卤素数量越多越理想。原因在于,所获得的被膜更稳定,且能够减少电解液的分解反应。

[0164] 卤化链状碳酸酯,可列举例如:碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯等。作为卤化环状碳酸酯,可列举例如:4-氟-1,3-二氧五环-2-酮、4,5-1,3-二氧五环-2-酮等。

[0165] 优选为:作为溶剂添加物,包含不饱和碳键环状碳酸酯。原因在于,在充放电时能够于负极表面形成稳定的被膜,而能够抑制电解液的分解反应。作为不饱和碳键环状碳酸酯,可列举例如:碳酸伸乙烯酯(vinylene carbonate)或碳酸乙烯基伸乙酯等。

[0166] 另外,优选为:作为溶剂添加物,包含磺内酯(环状磺酸酯)。原因在于,能够提升电池的化学稳定性。作为磺内酯,可列举例如:丙烷磺内酯、丙烯磺内酯。

[0167] 进一步,溶剂优选为包含酸酐。原因在于,能够提升电解液的化学稳定性。作为酸酐,可列举例如,丙烷二磺酸酐。

[0168] 电解质盐,可包含例如锂盐等轻金属盐中的任一种以上。作为锂盐,可列举例如:六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )等。

[0169] 电解质盐的含量,优选为:相对于溶剂,为 $0.5\text{mol/kg}$ 以上且 $2.5\text{mol/kg}$ 以下。原因在于,能够获得高离子传导性。

[0170] [层合薄膜型二次电池的制造方法]

[0171] 在本发明中,使用通过上述本发明的负极活性物质的制造方法所制造出来的负极活性物质来制作负极,并使用所述制作的负极来制造锂离子二次电池。

[0172] 一开始先使用上述正极材料来制作正极电极。首先,将正极活性物质,根据需要而与黏着剂、导电助剂等混合,来作成正极混合剂后,分散于有机溶剂中,来作成正极混合剂浆料。继而,利用具有刀辊或模头的模具式涂布机(die coater)等涂布装置,来将混合剂浆料涂布在正极集电体上,并进行热风干燥,来获得正极活性物质层。最后,利用辊压机等来压缩成型正极活性物质层。此时,可进行加热,并且可重复复数次加热或压缩。

[0173] 继而,使用与制作上述锂离子二次电池用负极10时相同的作业程序,在负极集电体上形成负极活性物质层,来制作负极。

[0174] 在制作正极和负极时,于正极和负极集电体的双面上形成各活性物质层。此时,在任一电极中,双面部的活性物质涂布长度可以不一致(参照图1)。

[0175] 继而,制备电解液。继而,利用超声波焊接等,以图2的方式,向正极集电体安装正



极引线22,并且向负极集电体安装负极引线23。继而,隔着隔板,积层或卷绕正极与负极,来制作卷绕电极体21,并在其最外周部黏合保护胶带。继而,以成为扁平形状的方式来成型卷绕体。继而,将卷绕电极体夹入已折叠的薄膜状外装构件25之间,然后利用热融合法黏合外装构件的绝缘部彼此,仅将一个方向设为开放状态,来将卷绕电极体封入。在正极引线和负极引线与外装构件之间插入密着薄膜。从开放部投入特定量的上述制备的电解液,并实行真空含浸。含浸后,利用真空热融合法使开放部黏结。以上述方式进行,能够制造层合薄膜型二次电池20。

[0176] [实施例]

[0177] 以下,示出本发明的实施例和比较例来更具体地说明本发明,但是本发明并不限于这些实施例。

[0178] (实施例1-1)

[0179] 利用以下的程序,来制作图2所示的层合薄膜型锂离子二次电池20。

[0180] 一开始先制作正极。正极活性物质,是混合95质量%的锂镍钴复合氧化物(NCA)也就是 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ 、2.5质量%的正极导电助剂、及2.5质量%的正极黏着剂(聚偏氟乙烯,PVDF),来作成正极混合剂。继而,使正极混合剂分散于有机溶剂(N-甲基-2-吡咯啉酮,NMP)中,来作成糊状的浆料。继而,利用具有模头的涂布装置,将浆料涂布在正极集电体的双面,并利用热风式干燥装置进行干燥。此时,正极集电体是使用厚度 $15\mu\text{m}$ 的正极集电体。最后利用辊压来实行压缩成型。

[0181] 继而,以如下述说明的方式来制作负极。将由金属硅与二氧化硅混合而得的原料,导入反应炉中,在10Pa的真空度的环境中进行汽化,然后沉积于吸附板上,并充分冷却后,取出沉积物,并利用球磨机进行粉碎。以这样的方式来获得的硅化合物颗粒的 $\text{SiO}_x$ 的x值是1.0。继而,根据分级来调整硅化合物颗粒的粒径。然后,利用实行热裂解CVD,来在硅化合物颗粒的表面被覆碳材料。将其设为负极活性物质颗粒。

[0182] 继而,对负极活性物质颗粒,根据实行热掺杂法来插入锂,来进行改性。首先,在氩气氛下将氢化锂粉末与负极活性物质颗粒混合,并以振荡机(shaker)进行搅拌,所述氢化锂粉末的质量相对于负极活性物质颗粒(被覆有碳材料的硅化合物颗粒),相当于4质量%。然后,在气氛控制炉中,利用对搅拌后的粉末实行 $740^\circ\text{C}$ 的热处理,来实行改性。

[0183] 改性后,利用醇或碱性水、弱酸或纯水,来实行负极活性物质颗粒的清洗。

[0184] 在以这样方式进行而制作的负极活性物质颗粒中,包含晶质的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 。

[0185] 此处,根据 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR来测定实施例1-1所制作的负极活性物质颗粒后,获得如图4所示的波谱。在图4的波谱中设定基线,计算出峰强度后,源自 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 的峰强度A、源自Si的峰强度B、源自 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 的峰强度C、及源自 $\text{SiO}_2$ 的峰强度D,满足式2( $A>C>D$ ),但不满足式1( $A>D>B$ )。

[0186] 由图4可知,在化学位移值为 $-130\text{ppm}$ 附近的位置亦获得峰。进一步,在化学位移值为 $-40\sim-60\text{ppm}$ 的位置仅观察到平缓的峰。

[0187] 继而,将负极活性物质颗粒与碳类活性物质,以1:9的质量比进行调配,来制作负极活性物质。此处,作为碳类活性物质,是使用下述碳类活性物质:将由沥青层被覆的天然石墨和人造石墨,以5:5的质量比混合而得。另外,碳类活性物质的中值粒径是 $20\mu\text{m}$ 。

[0188] 继而,将所制作的混合负极活性物质、导电助剂1(碳纳米管,CNT)、导电助剂2(中

值粒径为约50 $\mu\text{m}$ 的碳微颗粒)、苯乙烯丁二烯橡胶(苯乙烯丁二烯共聚物,以下称为SBR)、羧甲基纤维素(以下称为CMC),以92.5:1:1:2.5:3的干燥质量比进行混合后,以纯水稀释,来作成负极混合剂浆料。再者,上述SBR、CMC是负极黏结剂(负极黏着剂)。

[0189] 另外,作为负极集电体,使用厚度15 $\mu\text{m}$ 的电解铜箔。此电解铜箔中,包含各100质量ppm的浓度的碳和硫。最后,将负极混合剂浆料涂布在负极集电体上,并在真空环境中实行 $100^{\circ}\text{C}\times 1$ 小时的干燥。干燥后,负极的单面上的每单位面积的负极活性物质层的沉积量(亦称为面积密度),是 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0190] 继而,混合溶剂(4-氟-1,3-二氧五环-2-酮(FEC)、碳酸仲乙酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC))后,溶解电解质盐(六氟磷酸锂, $\text{LiPF}_6$ ),来制备电解液。此时,将溶剂的组成以体积比设为 $\text{FEC}:\text{EC}:\text{DEC}=10:20:70$ ,且将电解质盐的含量设为相对于溶剂是 $1.2\text{mol}/\text{kg}$ 。

[0191] 继而,以下述方式进行来组装二次电池。一开始先向正极集电体的一端超声波焊接铝引线,且向负极集电体焊接镍引线。继而,依序积层正极、隔板、负极、隔板,然后纵向卷绕,来获得卷绕电极体。以PET保护胶带固定其卷绕结束部分。隔板,是使用积层薄膜(12 $\mu\text{m}$ ),所述积层薄膜是由以多孔性聚丙烯为主要成分的薄膜,夹于以多孔性聚乙烯为主要成分的薄膜中而成。继而,将电极体夹于外装构件间后,除了一边外,将外周边部彼此热融合,并收纳电极体于内部。外装构件,是使用由耐纶薄膜、铝箔、及聚丙烯薄膜积层而成的铝层合薄膜。继而,从开口部注入制备的电解液,并在真空环境下含浸,然后进行热融合来密封。

[0192] 评估以上述方式进行而制作的二次电池的循环特性和初次充放电特性。

[0193] 对循环特性,以下述方式进行调查。一开始,为了电池稳定化,先在 $25^{\circ}\text{C}$ 的环境下,以0.2C实行2次循环充放电,并测定第2次循环的放电容量。继而,实行充放电至总循环数成为499次循环为止,并测定每次放电容量。最后,将以0.2C充放电来获得的第500次循环的放电容量除以第2次循环的放电容量,来计算出容量维持率(以下亦仅称为维持率)。一般循环,亦即从第3次循环至第499次循环为止,是以充电0.7C、放电0.5C来实行充放电。

[0194] 当调查初次充放电特性时,计算出初次效率(以下亦有时称为初始效率)。初次效率,是由以下述式来表示的公式计算出来:初次效率(%)=(初次放电容量/初次充电容量) $\times 100$ 。气氛、温度,设为与调查循环特性时相同。

[0195] 另外,由以上述方式制作的负极与对电极锂,来制作2032尺寸的钮扣电池型试验电池,并评估其放电行为。更具体来说,在对电极锂实行定电流定电压充电至0V为止,于电流密度到达 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 时结束充电。然后,实行定电流放电至1.2V为止。此时的电流密度是 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 。重复进行30次此充放电,并由各充放电时所获得的数据,将纵轴设为容量的变化率( $dQ/dV$ ),横轴设为电压(V),来绘出图表,然后确认在V为0.4~0.55(V)范围内是否获得峰。其结果,于30次以内的充放电时,在V为0.4~0.55(V)范围内获得峰,且自此峰最初显现的充放电至第30次充放电为止,在所有充放电时都获得此峰。

[0196] 另外,以下述方式进行,来计算出硅系活性物质独自( $\text{SiO}_x$ 独自)的初次效率。首先,以85:15的质量比来混合上述所制作的负极活性物质颗粒与聚丙烯酸,并将此混合物涂布在铜箔上。此时,所涂布的混合物的面积密度为约 $2\text{mg}/\text{cm}^2$ 。然后,以 $90^{\circ}\text{C}$ 进行真空干燥1小时后,在2032尺寸的钮扣电池形态下,使用对电极锂,以电压0V且电流密度 $0.2\text{mA}/\text{cm}^2$ 来开始进行定电流定电压充电。然后,在电流值成为0.1mA时结束定电流定电压充电。继而,实行定电流放电,并于电压到达1.2V时结束放电。放电时的电流密度设为与充电相同。此时,

当将对负极输入锂的条件设为充电,且将自负极取出锂的条件设为放电时,硅系活性物质独自( $\text{SiO}_x$ 独自)的初次效率为(放电容量)/(充电容量) $\times 100(\%)$ 。使用此公式来计算出 $\text{SiO}_x$ 独自的初次效率。其结果, $\text{SiO}_x$ 独自的初次效率是80.5%。

[0197] (实施例1-2)

[0198] 如图4所示,使用 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱中的峰强度A、B、C、D满足式1和式2的负极活性物质颗粒,此外则与实施例1-1同样地实行二次电池的制造。由图4可知,在化学位移值为-130ppm附近的位置亦获得峰。进一步,在化学位移值为-40~-60ppm的位置出现平缓的峰。

[0199] 在实施例1-2中,对根据热掺杂法进行改性后的负极活性物质颗粒,进一步实行使用氧化还原法的改性。具体来说,首先,将根据热掺杂法进行改性后的负极活性物质颗粒浸泡在溶液(溶液A<sub>1</sub>)中,所述溶液是将锂片与联苯溶于四氢呋喃(以下亦称为THF)而得。实施例1-1的溶液A<sub>1</sub>是利用下述方式制作:以1mol/L的浓度来将联苯溶于THF溶剂中后,相对于此THF与联苯的混合液,添加10质量%的质量分率的锂片。另外,浸泡负极活性物质颗粒时,溶液的温度是20℃,浸泡时间设为10小时。然后,过滤取得负极活性物质颗粒。根据以上处理,来对负极活性物质颗粒插入锂。

[0200] 继而,将插入锂后的负极活性物质颗粒浸泡于溶液(溶液B)中,所述溶液是将萘溶于THF而得。实施例1-2的溶液B,是以2mol/L的浓度将萘溶于THF溶剂来制作。另外,浸泡负极活性物质颗粒时,溶液的温度是20℃,浸泡时间设为20小时。然后,过滤取得负极活性物质颗粒。

[0201] 继而,将接触溶液B后的负极活性物质颗粒,浸泡于溶液(溶液C)中,所述溶液是以1mol/L的浓度来将对苯醌溶于THF而得。浸泡时间设为2小时。然后,过滤取得负极活性物质颗粒。继而,清洗处理后,在减压下对硅化合物进行干燥处理。改性后,利用醇或碱性水、弱酸或纯水,来实行负极活性物质颗粒的清洗。

[0202] 另外,由与实施例1-2所制作的二次电池相同的负极与对电极锂,来制作2032尺寸的钮扣电池型试验电池,并与实施例1-1同样地评估其放电行为。其结果,于30次以内的充放电时,在V为0.4~0.55(V)范围内获得峰。另外,与实施例1-1同样地计算出 $\text{SiO}_x$ 独自的初次效率后, $\text{SiO}_x$ 独自的初次效率是85.3%。

[0203] (比较例1-1)

[0204] 如图4所示,使用 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱中的峰强度A、B、C、D皆不满足式1和式2的负极活性物质颗粒,此外则与实施例1-1同样地实行二次电池的制造。由图4可知,比较例1-1成为下述波谱:在化学位移值为-110ppm附近的位置获得的源自二氧化硅区域的峰强度D为最大。再者,无法判别 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱的在化学位移值为-130ppm附近是否具有峰。另外, $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱的在化学位移值为-40~-60ppm的位置未出现峰。在比较例1-1中,未实行实施例1-1的改性,此外则使用以与实施例1-1相同的程序来制作的负极活性物质颗粒。

[0205] 另外,由与比较例1-1所制作的二次电池相同的负极与对电极锂,来制作2032尺寸的钮扣电池型试验电池,并与实施例1-1同样地评估其放电行为。其结果,于30次以内的充放电时,在V为0.4~0.55(V)范围内获得峰。另外,对于未实行此改性的颗粒,与实施例1-1同样地计算出 $\text{SiO}_x$ 独自的初次效率后, $\text{SiO}_x$ 独自的初次效率是71%。

[0206] 此时,实施例1-1、1-2及比较例1-1的负极活性物质颗粒具有如下所述的性质。负极活性物质颗粒的中值粒径 $D_{50}$ 是 $4.0\mu\text{m}$ 。另外,负极活性物质颗粒表面的碳材料的平均厚度是 $100\text{nm}$ 。

[0207] 另外,实施例1-1、1-2的硅化合物的根据X射线衍射所获得的由Si (111) 结晶面所导致的衍射峰的半值宽度( $2\theta$ )是 $1.755^\circ$ ,由Si (111) 结晶面所导致的微晶尺寸为 $4.86\text{nm}$ 。

[0208] 实施例1-1、1-2及比较例1-1的结果表示于表1中。

[0209] [表1]

[0210]  $\text{SiO}_x$ : $x=1$ ,  $D_{50}=4\mu\text{m}$ ; 铜箔:碳100ppm, 硫100ppm;  $\text{SiO}_x$ 比例:10质量%;

[0211] 正极NCA; 碳材料平均厚度 $100\text{nm}$ ; 有dQ/dV峰;

表 1	式 1	式 2	在-130ppm 处有无峰	在-40~-60ppm 处有无峰	维持率 (%)	初始效率 (%)
[0212] 比较例 1-1	不满足	不满足	无法判别	无	75.0	84.0
实施例 1-1	不满足	满足	有	有些许	80.0	87.5
实施例 1-2	满足	满足	有	有	81.0	89.0

[0213] 实施例1-1的负极活性物质,亦即当以实施例1-1的方式来对负极活性物质颗粒实行根据热掺杂法进行的改性时,能够减少一定量的相当于不可逆成分的二氧化硅,并使其变化成硅酸锂等,因而获得满足式2的负极活性物质颗粒。此时,如表1所示,相较于式1、2皆不满足的比较例1-1,容量维持率和初始效率提升。另外,以实施例1-2的方式,在实行热掺杂法后对剩余的二氧化硅成分使用氧化还原法,来进一步进行改性,由此获得满足式1、2两方的负极活性物质。此时,成为比实施例1-1更进一步良好的容量维持率和初始效率。

[0214] (实施例2-1、2-2、比较例2-1、2-2)

[0215] 除了调整硅化合物的块体内氧量以外,与实施例1-2同样地实行二次电池的制造。此时,利用改变硅化合物在原料中的金属硅与二氧化硅的比例和加热温度,来调整氧量。实施例2-1、2-2、比较例2-1、2-2中的以 $\text{SiO}_x$ 来表示的硅化合物的x值表示于表2中。

[0216] [表2]

[0217]  $\text{SiO}_x$ : $D_{50}=4\mu\text{m}$ ; 铜箔:碳100ppm, 硫100ppm;  $\text{SiO}_x$ 比例:10质量%;

[0218] 正极NCA; 碳材料平均厚度 $100\text{nm}$ ; Si (111) 半值宽度 $1.755^\circ$ , 微晶 $4.86\text{nm}$ ; 满足式1和式2; 在 $-130\text{ppm}$ 处有峰; 在 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处有峰

表 2	x	有无 dQ/dV 峰	维持率 (%)	初始效率 (%)
实施例 1-2	1	有	81.0	89.0
比较例 2-1	0.3	无	69.0	91.0
实施例 2-1	0.5	无	76.0	90.0
实施例 2-2	1.5	有	80.0	89.0
比较例 2-2	1.8	有	—	—

[0219] 如表2所示,在以 $\text{SiO}_x$ 来表示的硅化合物中,当 $x$ 值在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围内时,电池特性更提升。如比较例2-1所示,当氧不足时( $x=0.3$ ),虽然初次效率提升,但是容量维持率显著恶化。另一方面,如比较例2-2所示,当氧量较多时( $x=1.8$ ),因为氧量过多,所以不易引起锂的吸留脱离,因此实质上无法显现硅氧化物的容量,故停止评估。

[0220] (实施例3-1)

[0221] 以 $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR波谱的在化学位移值为 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 的位置不出现峰的方式,变更负极活性物质颗粒的改性条件,此外则与实施例1-1同样地实行二次电池的制造。此时,变更热掺杂中的热处理温度、氢化锂的粒径及热处理时间。

[0222] [表3]

[0223]  $\text{SiO}_x$ : $x=1$ ,  $D_{50}=4\mu\text{m}$ ;铜箔:碳100ppm,硫100ppm; $\text{SiO}_x$ 比例:10质量%;

[0224] 正极NCA;碳材料平均厚度100nm;Si(111)半值宽度 $1.755^\circ$ ,微晶4.86nm;不满足式1但满足式2;在 $-130\text{ppm}$ 处有峰;有dQ/dV峰

表 3	在 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处	维持率	初始效率
	有无峰	(%)	(%)
实施例 1-1	有些许	80.0	87.5
实施例 3-1	无	79.0	87.0

[0226] 当在化学位移值为 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 的位置出现峰时,容量维持率和初始效率提升。

[0227] (实施例4-1~4-5)

[0228] 改变硅化合物颗粒中的硅微晶的结晶性如表4所示,此外则以与实施例1-2相同条件来制作二次电池,并评估循环特性和初次效率。再者,可利用原料的汽化温度的变更、或硅化合物颗粒生成后的热处理,来控制硅化合物颗粒中的硅微晶的结晶性。

[0229] [表4]

[0230]  $\text{SiO}_x$ : $x=1$ ;铜箔:碳100ppm,硫100ppm; $\text{SiO}_x$ 比例:10质量%;

[0231] 有dQ/dV峰;正极NCA;碳材料平均厚度100nm;满足式1和式2;在 $-130\text{ppm}$ 处有峰;在 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处有峰

表 4	半值宽度	微晶尺寸	维持率	初始效率
	( $^\circ$ )	(nm)	(%)	(%)
实施例 4-1	2.593	3.29	82.0	88.3
实施例 4-2	1.845	4.62	81.5	88.5
实施例 1-2	1.755	4.86	81.0	89.0
实施例 4-3	1.218	7.21	80.0	89.5
实施例 4-4	1.025	8.55	76.0	89.5
实施例 4-5	0.796	10.84	75.0	89.2

[0233] 容量维持率和初次效率随着硅化合物颗粒中的硅微晶的结晶性而变化。尤其是半

值宽度为 $1.2^{\circ}$ 以上并且由Si (111)面所导致的微晶尺寸为7.5nm以下的低结晶性材料,可获得较高的容量维持率。

[0234] (实施例5-1~5-5)

[0235] 改变硅化合物的中值粒径如表5所示,此外则以与实施例1-2相同条件来制作二次电池,并评估循环特性和初次效率。

[0236] [表5]

[0237]  $\text{SiO}_x$ : $x=1$ ;铜箔:碳100ppm,硫100ppm; $\text{SiO}_x$ 比例:10质量%;有dQ/dV峰;

[0238] 正极NCA;碳材料平均厚度100nm;Si (111) 半值宽度 $1.755^{\circ}$ ,微晶4.86nm;满足式1和式2;在 $-130\text{ppm}$ 处有峰;在 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处有峰

表 5	中值粒径 ( $\mu\text{m}$ )	维持率 (%)	初始效率 (%)
实施例 1-2	4	81.0	89.0
实施例 5-1	0.5	78.0	87.5
实施例 5-2	1	80.0	88.0
实施例 5-3	10	80.0	89.5
实施例 5-4	15	79.0	89.5
实施例 5-5	20	75.0	87.2

[0239] 若硅化合物的中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,则能够提升维持率。此被认为原因在于,硅化合物的每单位质量的表面积不会过大,而能够缩小发生副反应的面积,且能够抑制电解液的消耗。另一方面,若将中值粒径为 $15\mu\text{m}$ 以下,则在充电时颗粒不易碎裂,而在充放电时不易生成由于新生表面导致的SEI(固体电解质界面),因此能够抑制可逆锂的损耗。另外,若硅系活性物质颗粒的中值粒径为 $15\mu\text{m}$ 以下,则充电时的硅化合物颗粒的膨胀量不会变大,因此能够防止由于膨胀导致的负极活性物质层的物理性破坏、电性破坏。

[0240] (实施例6-1)

[0241] 不对硅化合物颗粒的表面被覆碳材料,此外则以与实施例1-1相同条件来制作二次电池,并评估循环特性和初次效率。

[0242] (实施例6-2~6-5)

[0243] 变更被覆在硅化合物颗粒表面的碳材料的平均厚度,此外则以与实施例1-1相同条件来制作二次电池,并评估循环特性和初次效率。碳材料的平均厚度,可利用变更CVD条件来进行调整。

[0244] [表6]

[0245]  $\text{SiO}_x$ : $x=1$ , $D_{50}=4\mu\text{m}$ ;铜箔:碳100ppm,硫100ppm; $\text{SiO}_x$ 比例:10质量%;

[0246] 正极NCA;Si (111) 半值宽度 $1.755^{\circ}$ ,微晶4.86nm;有dQ/dV峰;满足式1和式2;在 $-130\text{ppm}$ 处有峰;在 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处有峰

[0247]

表 6	平均厚度 (nm)	维持率 (%)	初始效率 (%)
实施例 1-1	100	81.0	89.0
实施例 6-1	0	77.0	88.0
实施例 6-2	10	80.0	89.0
实施例 6-3	500	81.0	89.0
实施例 6-4	1000	81.0	89.0
实施例 6-5	5000	81.0	88.5

[0248] 由表6可知,碳材料的平均厚度为10nm以上时,导电性特别提升,因此能够提升容量维持率和初始效率。另一方面,若碳材料的平均厚度为5000nm以下,则在电池设计上,能够充分确保硅化合物颗粒的量,因此可充分确保电池容量。

[0249] (实施例7-1)

[0250] 作为负极的集电体,使用不含碳和硫的铜箔,此外则以与实施例1-1相同条件来制作二次电池,并评估循环特性和初次效率。

[0251] [表7]

[0252]  $\text{SiO}_x$ ;  $x=1$ ,  $D_{50}=4\mu\text{m}$ ;  $\text{SiO}_x$ 比例:10质量%;有 $dQ/dV$ 峰;

[0253] 正极NCA;碳材料平均厚度100nm;Si (111) 半值宽度 $1.755^\circ$ ,微晶4.86nm;满足式1和式2;在 $-130\text{ppm}$ 处有峰;在 $-40 \sim -60\text{ppm}$ 处有峰

表 7	铜箔中有无 碳和硫	维持率 (%)	初始效率 (%)
实施例 1-2	有	81.0	89.0
实施例 7-1	无	77.0	88.0

[0254] 负极的集体体中包含各100质量ppm以下的碳和硫时,集电体的强度提升。因此,当使用在二次电池的充放电时的膨胀、收缩较大的硅系负极活性物质时,能够抑制其所引起的集电体的变形和歪斜,因而如实施例1-1所示,电池特性提升,尤其是循环特性提升。

[0255] (实施例8-1)

[0256] 变更负极活性物质中的负极活性物质颗粒(硅系活性物质颗粒)的质量比例,此外则以与实施例1-1相同条件来制作二次电池,并评估电池容量的增加率。

[0257] 再者,当不使用碳类活性物质时(当将负极活性物质中的硅系活性物质的比例设为100质量%时),将硅系活性物质颗粒、导电助剂1(碳纳米管,CNT)、导电助剂2(中值粒径为约50nm的碳微颗粒)、负极黏着剂的前驱物,以83:10:2.5的干燥重量比进行混合后,以NMP稀释,来作成糊状的负极混合剂浆料。此时,使用NMP作为聚酰胺酸的溶剂。继而,利用涂布装置来将负极混合剂浆料,涂布在负极集电体的双面上,然后加以干燥。作为此负极集电体,是用电解铜箔(厚度 $=15\mu\text{m}$ )。最后,在真空环境中以 $400^\circ\text{C}$ 进行煅烧1小时。由此形成

负极黏着剂(聚酰亚胺)。

[0258] (比较例8-1)

[0259] 变更负极活性物质中的负极活性物质颗粒(硅系活性物质颗粒)的质量比例,此外则以与比较例1-1相同条件来制作二次电池,并评估电池容量的增加率。

[0260] 图5示出表示实施例8-1与比较例8-1中,硅系活性物质颗粒相对负极活性物质的总量的比例与二次电池的电池容量的增加率的关系的图表。由图5可知,在实施例8-1中,当硅系化合物的比例成为6质量%以上时,相较于比较例8-1,电池容量的增加率变大,且体积能量密度特别明显地增加。

[0261] 另外,本发明并不限于上述实施方式。上述实施方式为例示,具有与本发明的权利要求书所述的技术思想实质相同的结构并发挥相同作用效果的技术方案,均包含在本发明的技术范围内。



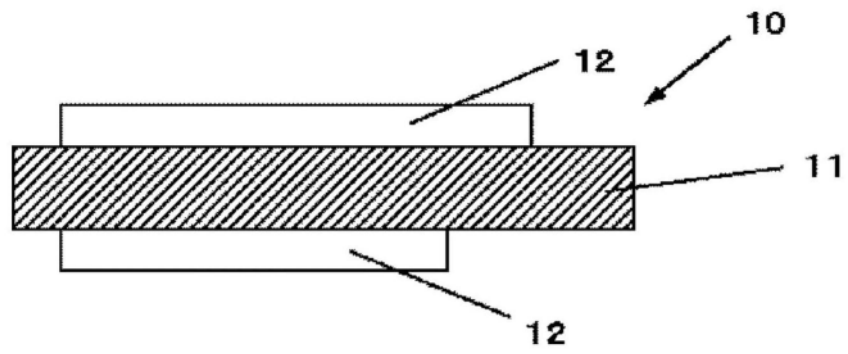


图1

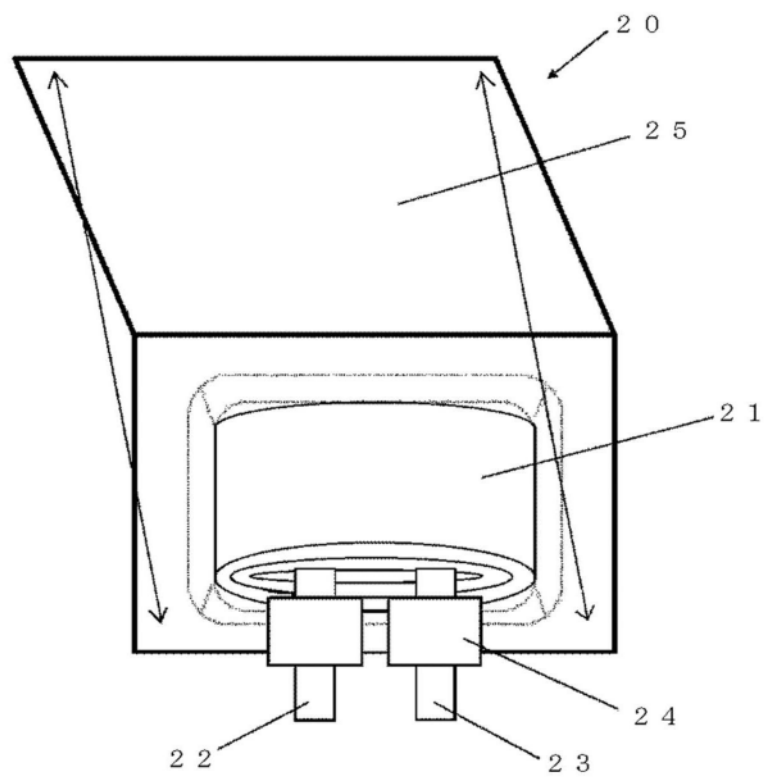


图2

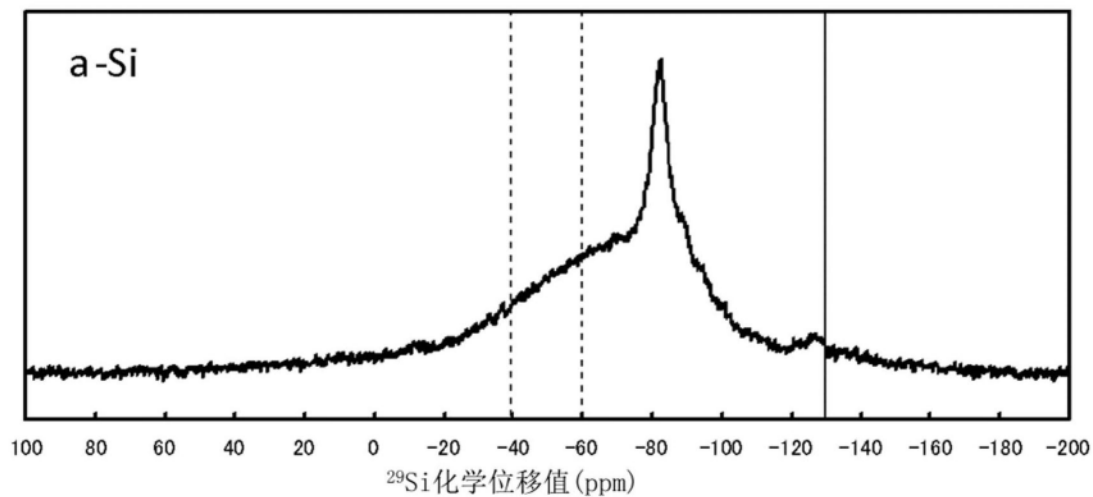


图3

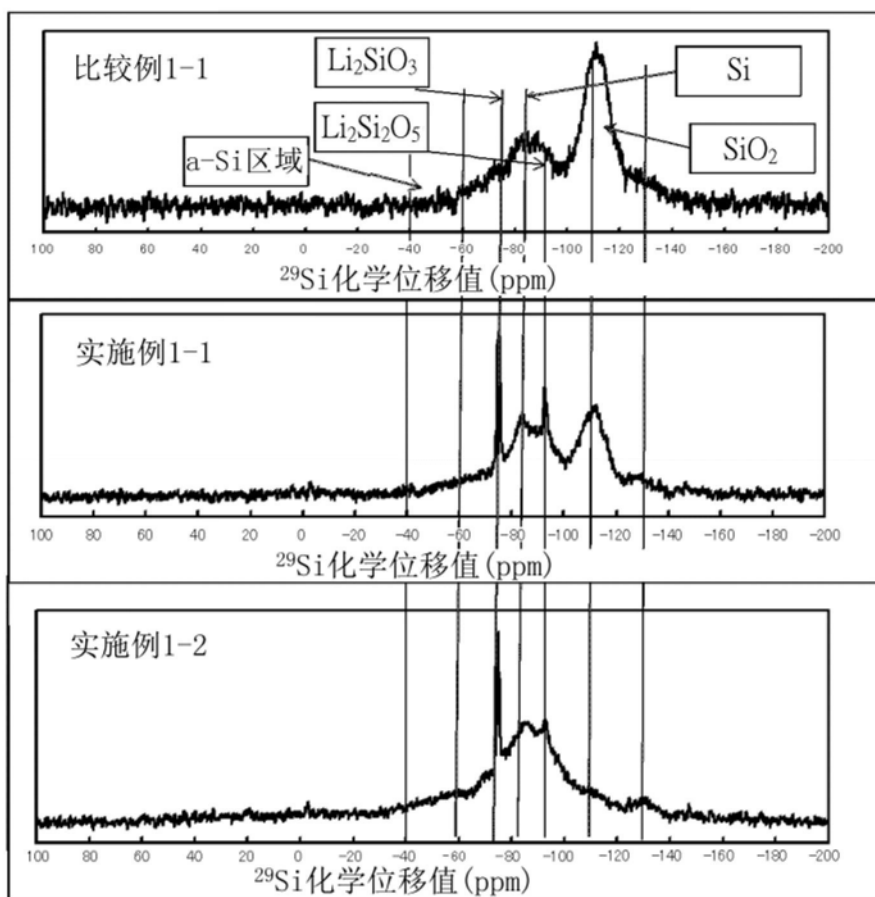


图4

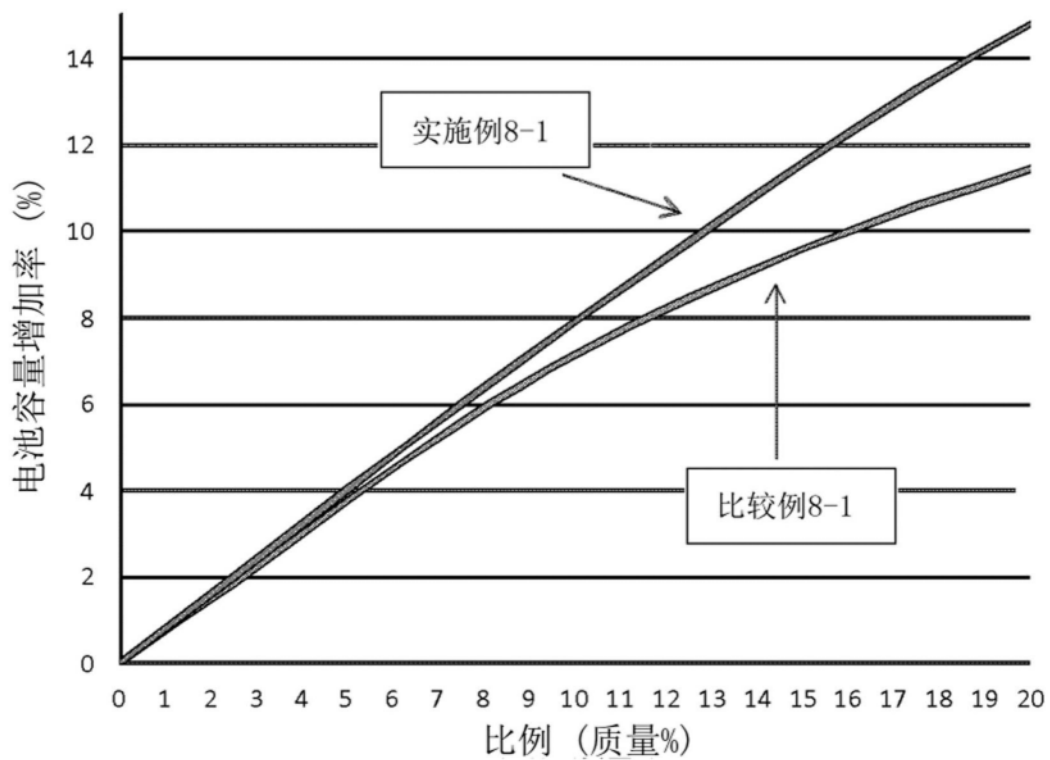


图5