



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117501476 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 02

(21) 申请号 202280043136.3

(22) 申请日 2022.10.03

(30) 优先权数据

2021-163060 2021.10.01 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/036962 2022.10.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/054729 JA 2023.04.06

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 伊藤祐司 利根川明央 栗田贵行

藤田雅人 井上浩文

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马妮楠 曾祯

(51) Int.Cl.

H01M 4/587 (2006.01)

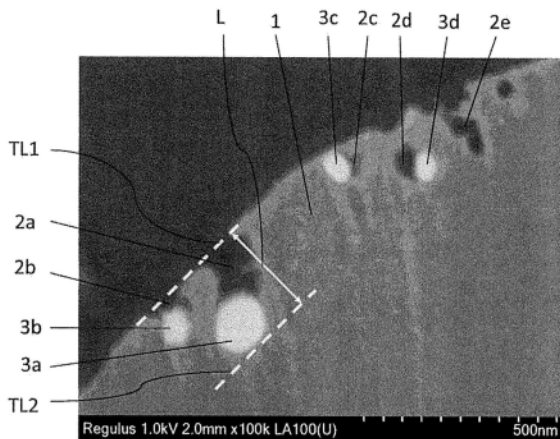
权利要求书2页 说明书36页 附图5页

(54) 发明名称

复合体粒子、负极活性物质和锂离子二次电
池

(57) 摘要

一种复合体粒子,包含碳和硅,且含有结晶性的金属氧化物粒子,所述金属氧化物粒子的末端存在于比所述复合体粒子的表面靠内侧,并且,在所述复合体粒子表面存在孔。根据本发明,能够提供一种复合体粒子,其中,使硅在具备规定的细孔的碳材料的细孔内附着,并且,含有结晶性的金属氧化物粒子,所述金属氧化物粒子的末端存在于比所述复合体粒子表面靠内侧,而且,在所述复合体粒子的表面存在孔。通过使用该复合体粒子,能够提供倍率特性和循环特性优异的锂离子二次电池。



1. 一种复合体粒子,是包含碳和硅的复合体粒子,
该复合体粒子含有金属氧化物粒子,
所述金属氧化物粒子的末端存在于比所述复合体粒子的表面靠内侧,并且,在所述复合体粒子表面存在孔,
当将从所述复合体粒子的最表面位置到所述金属氧化物粒子的末端的距离的平均值记为(L1),将所述孔之中的孔径为10nm以上的孔的从最表面位置起算的深度的平均值记为(L2)时,(L1)/(L2)为0.5以上。
2. 根据权利要求1所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子显示出结晶性。
3. 根据权利要求1所述的复合体粒子,从所述复合体粒子的最表面位置到所述金属氧化物粒子的末端的距离的平均值(L1)为10~1000nm。
4. 根据权利要求1所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子的直径的平均值 D_{s50} 为10~200nm。
5. 根据权利要求1所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子的通过粉末X射线衍射测定(粉末XRD)求得的微晶尺寸为5~200nm。
6. 根据权利要求1所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子包含选自Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce之中的至少一种,包含选自Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl中的一种作为任意成分,并且,它们以化合物的形态或各自的氧化物的形态存在。
7. 根据权利要求6所述的复合体粒子,所述Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce的作为元素的含有率的合计为0.006~8.00质量%,并且,所述Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl的作为元素的含有率的合计为0.00~5.00质量%。
8. 根据权利要求1所述的复合体粒子,在所述复合体粒子的表面形成的孔的开口的直径的面积平均值 $D_{A,S}$ 为10~200nm。
9. 根据权利要求1所述的复合体粒子,在所述复合体粒子的表面形成的孔的开口的面积相对于最表面面积的比例的平均值为5~65%。
10. 根据权利要求1所述的复合体粒子,所述孔之中的孔径为10nm以上的孔的从最表面位置起算的深度的平均值(L2)为10~1000nm。
11. 根据权利要求1所述的复合体粒子,采用BJH法换算得到的对于细孔直径为200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{200} 为0.003~0.15cm³/g。
12. 根据权利要求1所述的复合体粒子,采用BJH法换算得到的对于细孔直径为3nm以上且200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{3-200} 为0.003cm³/g以上。
13. 根据权利要求1所述的复合体粒子,采用BJH法换算得到的对于细孔直径为3nm以上且200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{3-200} 相对于采用BJH法换算得到的对于细孔直径为200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{200} 的比率为55%以上。
14. 根据权利要求1所述的复合体粒子,体积基准的累积粒度分布中的50%粒径 D_{v50} 为1.0μm以上且20.0μm以下,并且,该累积粒度分布中的90%粒径 D_{v90} 为30.0μm以下。
15. 根据权利要求1所述的复合体粒子,BET比表面积为2.0m²/g以上且20.0m²/g以下。
16. 根据权利要求1所述的复合体粒子,在所述复合体粒子的拉曼光谱中,在450~495cm⁻¹的范围存在峰,当将该峰的强度记为 I_{Si} ,将G带的强度即1600cm⁻¹附近的峰强度记为 I_G ,将D带的强度即1360cm⁻¹附近的峰强度记为 I_D 时,

I_{Si}/I_G 为0.10以上且1.30以下,

R值即 I_D/I_G 为1.00以上且1.30以下。

17. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 在所述复合体粒子的使用Cu-K α 射线的X射线衍射谱图中, Si的(111)面的峰的半值宽度为3.0度以上。

18. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 氧含有率为0.3~10质量%。

19. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 不存在SiC。

20. 根据权利要求1所述的复合体粒子, Si含有率为20~85质量%。

21. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 所述碳为非晶质。

22. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 当将利用X射线光电子能谱法的Si、O和C的窄谱求得的Si、O和C的原子数比率分别记为 A_{Si} 、 A_O 和 A_C , 将通过Si2p谱状态分析求得的Si种比率之中的SiO₂的比率和SiO的比率分别记为 B_{SiO_2} 、 B_{SiO} 时, A_{Si} 为0.05以上, 并且, $A_C/(A_C + A_{Si} \times (B_{SiO_2} + B_{SiO}))$ 为0.55以上, 通过使用氦气的干式密度测定求得的真密度为1.80g/cm³以上且2.30g/cm³以下。

23. 一种复合体粒子的制造方法, 包含下述工序(1)、(2)和(3),

工序(1)是向原料碳或能通过后述的工序(2)中的在不活性气氛中的加热而变化为原料碳的树脂被覆金属氧化物或金属氧化物前驱体的工序,

工序(2)是将在所述工序(1)中得到的被覆了金属氧化物或金属氧化物前驱体的材料在不活性气氛中加热, 然后进行活化, 得到具有通过金属氧化物的作用而形成的孔和通过活化而形成的细孔的碳材料的工序,

工序(3)是使含Si气体作用于加热了的所述碳材料, 来使含Si化合物在所述碳材料的表面和细孔内析出, 得到包含多孔质碳和硅的复合体粒子的工序。

24. 一种负极活性物质, 包含权利要求1~22的任一项所述的复合体粒子。

25. 一种负极合剂层, 包含权利要求24所述的负极活性物质。

26. 一种锂离子二次电池, 包含权利要求25所述的负极合剂层。

复合体粒子、负极活性物质和锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及复合体粒子、负极活性物质和包含其的锂离子二次电池用负极合剂层以及锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 在智能手机、平板电脑等IT设备、除尘器、电动工具、电动自行车、无人机、汽车中使用的二次电池中,需要兼备高容量和高输出的负极活性物质。作为负极活性物质,具有比目前使用的石墨(理论比容量:372mAh/g)高的理论比容量的硅(理论比容量:4200mAh/g)受到关注。

[0003] 但是,随着电化学性的锂嵌入・脱嵌,硅(Si)的体积最大膨胀・收缩至约3~4倍。已知:由此,硅粒子发生自毁或从电极剥离,因此使用了硅的锂离子二次电池的循环特性显著低。另外,由于与石墨相比,与Li的反应慢,因此存在在快速充放电中能够有效利用的容量变小这一课题。因此,目前盛行地研究尝试作为负极材料整体使膨胀・收缩的程度降低,并且进行表面处理来低电阻化,而不是简单地将石墨置换而使用硅。

[0004] 作为进行了表面处理的锂离子二次电池用负极材料,在日本特开2002-141069号公报(专利文献1)中公开了一种在碳材料表面或非晶质碳被覆层中分散有金属氧化物粒子的结构。

[0005] 另外,在日本特表2014-514683号公报(专利文献2)中公开了一种在硅芯材表面或非晶质碳被覆层中分散有金属氧化物粒子的结构。

[0006] 在先技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开2002—141069号公报

[0009] 专利文献2:日本特表2014—514683号公报

发明内容

[0010] 然而,专利文献1和专利文献2的锂离子二次电池用负极材料不具备充分的倍率特性和循环特性。

[0011] 另外,专利文献1所记载的复合体粒子,虽然具有使金属氧化物分散配置于碳材料的周围,并用非晶质碳膜覆盖碳材料和金属氧化物的结构,但在芯材的内部没有氧化物,并且不是孔从表面连接到氧化物粒子的结构。

[0012] 专利文献2所记载的复合体粒子,虽然在硅芯材表面或非晶质碳被覆层中分散地存在有金属氧化物粒子,但是,在芯材的内部没有氧化物,并且,不是孔从表面连接到氧化物粒子的结构。

[0013] 本发明的目的是提供倍率特性和循环特性优异的锂离子二次电池、以及提供能够利用于该锂离子二次电池的复合体粒子。

[0014] 本发明的构成如下。

- [0015] [1]一种复合体粒子,是包含碳和硅的复合体粒子,
- [0016] 该复合体粒子含有金属氧化物粒子,
- [0017] 所述金属氧化物粒子的末端存在于比所述复合体粒子的表面靠内侧,并且,在所述复合体粒子表面存在孔,
- [0018] 当将从所述复合体粒子的最表面位置到所述金属氧化物粒子的末端的距离的平均值记为(L1),将所述孔之中的孔径为10nm以上的孔的从最表面位置起算的深度的平均值记为(L2)时,(L1)/(L2)为0.5以上。
- [0019] [2]根据[1]所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子显示出结晶性。
- [0020] [3]根据[1]或[2]所述的复合体粒子,从所述复合体粒子的最表面位置到所述金属氧化物粒子的末端的距离的平均值(L1)为10~1000nm。
- [0021] [4]根据[1]~[3]的任一项所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子的直径的平均值 D_{S50} 为10~200nm。
- [0022] [5]根据[1]~[4]的任一项所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子的通过粉末X射线衍射测定(粉末XRD)求得的微晶尺寸为5~200nm。
- [0023] [6]根据[1]~[5]的任一项所述的复合体粒子,所述金属氧化物粒子包含选自Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce之中的至少一种,包含选自Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl之中的一种作为任意成分,并且,它们以化合物的形态或各自的氧化物的形态存在。
- [0024] [7]根据[6]所述的复合体粒子,所述Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce的作为元素的含有率的合计为0.006~8.00质量%,并且,所述Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl的作为元素的含有率的合计为0.00~5.00质量%。
- [0025] [8]根据[1]~[6]的任一项所述的复合体粒子,在所述复合体粒子的表面形成的孔的开口的直径的面积平均值 $D_{A,S}$ 为10~200nm。
- [0026] [9]根据[1]~[7]的任一项所述的复合体粒子,在所述复合体粒子的表面形成的孔的开口的面积相对于最表面面积的比例的平均值为5~65%。
- [0027] [10]根据[1]~[8]的任一项所述的复合体粒子,所述孔之中的孔径为10nm以上的孔的从最表面位置起算的深度的平均值(L2)为10~1000nm。
- [0028] [11]根据[1]~[9]的任一项所述的复合体粒子,采用BJH法换算得到的对于200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{200} 为0.003~0.15cm³/g。
- [0029] [12]根据[1]~[10]的任一项所述的复合体粒子,采用BJH法换算得到的对于细孔直径为3nm以上且200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{3-200} 为0.003cm³/g以上。
- [0030] [13]根据[1]~[11]的任一项所述的复合体粒子,采用BJH法换算得到的对于细孔直径为3nm以上且200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{3-200} 相对于采用BJH法换算得到的对于细孔直径为200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{200} 的比率为55%以上。
- [0031] [14]根据[1]~[12]的任一项所述的复合体粒子,体积基准的累积粒度分布中的50%粒径 D_{V50} 为1.0μm以上且20.0μm以下,并且,该累积粒度分布中的90%粒径 D_{V90} 为30.0μm以下。
- [0032] [15]根据[1]~[13]的任一项所述的复合体粒子,BET比表面积为2.0m²/g以上且20.0m²/g以下。
- [0033] [16]根据[1]~[14]的任一项所述的复合体粒子,在所述复合体粒子的拉曼光谱

中,在 $450 \sim 495\text{cm}^{-1}$ 的范围存在峰,当将该峰的强度记为 I_{Si} ,将G带的强度(1600cm^{-1} 附近的峰强度)记为 I_{G} ,将D带的强度(1360cm^{-1} 附近的峰强度)记为 I_{D} 时,

[0034] $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 为0.10以上且1.30以下,

[0035] R值($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$)为1.00以上且1.30以下。

[0036] [17]根据[1]~[15]的任一项所述的复合体粒子,在所述复合体粒子的使用Cu-K α 射线的XRD谱图中,Si的(111)面的峰的半值宽度为3.0度以上。

[0037] [18]根据[1]~[16]的任一项所述的复合体粒子,氧含有率为0.3~10质量%。

[0038] [19]根据[1]~[17]的任一项所述的复合体粒子,不存在SiC。

[0039] [20]根据[1]~[18]的任一项所述的复合体粒子,Si含有率为20~85质量%。

[0040] [21]根据[1]~[19]的任一项所述的复合体粒子,所述碳为非晶质。

[0041] [22]根据[1]~[20]的任一项所述的复合体粒子,当将利用X射线光电子能谱法的Si、O和C的窄谱求得的Si、O和C的原子数比率分别记为 A_{Si} 、 A_{O} 和 A_{C} ,将通过Si2p谱状态分析求得的Si种比率之中的 SiO_2 的比率和SiO的比率分别记为 B_{SiO_2} 、 B_{SiO} 时, A_{Si} 为0.05以上,并且, $A_{\text{C}}/(A_{\text{C}}+A_{\text{Si}} \times (B_{\text{SiO}_2}+B_{\text{SiO}}))$ 为0.55以上,通过使用氦气的干式密度测定求得的真密度为 $1.80\text{g}/\text{cm}^3$ 以上且 $2.30\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0042] [23]一种复合体粒子的制造方法,包含下述工序(1)、(2)和(3),

[0043] 工序(1)是向原料碳或能通过后述的工序(2)中的在不活性气氛中的加热而变为原料碳的树脂被覆金属氧化物或金属氧化物前驱体的工序;

[0044] 工序(2)是将在所述工序(1)中得到的被覆了金属氧化物或金属氧化物前驱体的材料在不活性气氛中加热,然后进行活化(赋活),得到具有通过金属氧化物的作用而形成的孔和通过活化而形成的细孔的碳材料的工序;

[0045] 工序(3)是使含Si气体作用于加热了的所述碳材料,来使含Si化合物析出于所述碳材料的表面和细孔内,得到包含多孔质碳和硅的复合体粒子的工序。

[0046] [24]一种负极活性物质,包含[1]~[22]的任一项所述的复合体粒子。

[0047] [25]一种负极合剂层,包含[24]所述的负极活性物质。

[0048] [26]一种锂离子二次电池,包含[25]所述的负极合剂层。

[0049] 通过使用本发明的复合体粒子,能够提供倍率特性和循环特性优异的锂离子二次电池。

附图说明

[0050] 图1是本发明的复合体粒子的一部分的截面SEM像。

[0051] 图2是将图1的截面SEM像进行二值化而得到的图像。

[0052] 图3是用于根据由图2的图像求出的空金属氧化物粒子的面积求出在累计频率50%下的圆换算直径的曲线图。

[0053] 图4是复合体粒子表面的SEM像。

[0054] 图5是将图4的SEM像进行二值化而得到的图像。

具体实施方式

[0055] 以下,对本发明的实施方式进行说明。

[0056] [1]复合体粒子

[0057] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,是包含硅和碳的复合体粒子。优选所述碳包含非晶质的多孔质碳。通过碳包含非晶质的多孔质碳,能够吸收由于与锂化·脱锂化相伴的硅的膨胀·收缩而引起的体积变化。另外,所述复合体粒子含有金属氧化物粒子,所述金属氧化物粒子的末端存在于比所述复合体粒子的表面靠内侧,而且,在所述复合体粒子的表面存在孔。

[0058] 优选所述金属氧化物粒子显示出结晶性,作为其确认方法,能够使用透射型电子显微镜(TEM)、基于TEM的电子衍射、粉末X射线衍射测定(粉末XRD)等。

[0059] 所述孔是在复合体粒子的表面具有开口、且从该开口向表层部内延伸的、具有细径的空洞,其顶端(尖端)未到达复合体粒子的另一表面,成为死胡同状。

[0060] 所述“表层部”意味着从所述复合体粒子的表面起算的、所述复合体粒子的粒径的50%以内的厚度部分的层。

[0061] 在此,后述的“细孔”是存在于复合体粒子内的微细的空隙整体,其直径、容积在本说明书中是通过氮吸附试验来确定的。细孔是包括所述孔的概念。

[0062] 在本说明书中,“表面”这一术语意味着外部表面。因此,孔的内部、细孔的内部并不符合于复合体粒子的表面。

[0063] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,使用表面和截面的SEM、STEM和EDS等的、能够明确地区别芯材和氧化物粒子且能够明确地识别孔的装置来测定。接着,叙述截面SEM测定方法的一例。

[0064] 首先,对从均匀的状态取样得到的复合体粒子群进行截面SEM观察。例如,可列举:将用微量刮勺(microspatula)等从充分混合的大量的复合体粒子的粉末中舀取一勺放置在碳带上,使用例如截面抛光机等来使截面显现出;将充分混合的粉末包埋在树脂中,将其进行研磨而生成截面。

[0065] 即使是在所述复合体粒子之中混有形状和/或组成与所述复合体粒子明显不同的别的粒子的状态,也能够通过所述SEM和EDS(SEM-EDS)等将它们与复合体粒子区别开。因此,所述复合体粒子,即使是以锂离子二次电池的电极合剂层的形式存在之类的状态,也能够通过其截面的SEM-EDS等来掌握所述复合体粒子的特征。但是,在电极压制时破裂了的粒子从测定对象中除去。能从相邻的复合体粒子的形状容易地辨别是否在电极压制时发生了破裂。

[0066] 关于进行截面SEM测定的复合体粒子,例如设为任意地选择的100个视场。但是,同一粒子在1个视场中测定。倍率设为1~10万倍,且设为能够明确地确认作为目标的对象的倍率。

[0067] 为了从所得到的图像测定作为目标的距离·深度、直径以及比例,可使用例如ImageJ等的图像解析软件。

[0068] 作为目标的距离·深度,可通过准备100个视场的图像,针对各视场求出测定值之中的最大值,并将其针对100个视场进行平均来求出。

[0069] 作为目标的直径,可准备100个视场的图像,针对将它们二值化而得到的图形,根据在面积累计频率50%下的面积的圆换算直径来求出。

[0070] 作为目标的比例,可从100个视场的二值化像求出。

[0071] 图1表示作为本发明的复合体粒子的一个具体例的复合体粒子1的截面SEM像。图1是包含所述表层部的、复合体粒子1的一部分的截面SEM像。

[0072] 复合体粒子1在表层部具有孔2a、孔2b、孔2c、孔2d和孔2e等多个孔。在图1中,孔2d在复合体粒子1的表面不具有开口,但通过复合体粒子1的其他的截面SEM像能够确认出在复合体粒子1的表面具有开口。在孔2a、孔2b、孔2c以及孔2d的最深部分别存在金属氧化物粒子3a、金属氧化物粒子3b、金属氧化物粒子3c以及金属氧化物粒子3d。在图1中,不能够确认在孔2c的最深部存在金属氧化物粒子3c,但通过复合体粒子1的其他的截面SEM像能够确认出在孔2d的最深部存在金属氧化物粒子3d。

[0073] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选从所述复合体粒子的最表面位置到所述金属氧化物粒子的末端的距离的平均值(L1)为10nm以上且1000nm以下。

[0074] 在此,“金属氧化物粒子的末端”是指:在复合体粒子的截面SEM像中,表示金属氧化物粒子的轮廓的线上的点之中的离孔的最深部的顶端(尖端)最近的点。

[0075] 使用图1所示的截面SEM像来说明平均值(L1)的求法。将在截面SEM像中显现的金属氧化物粒子假定为椭圆体。设想复合体粒子的切线、和与其平行的金属氧化物粒子的两条切线之中的离复合体粒子的切线远的那条切线。选择该复合体粒子的切线和金属氧化物粒子的切线的组合之中的、两切线之间的距离最小的组合。在图1中,针对金属氧化物粒子3a选择的所述组合是复合体粒子1的切线TL1和金属氧化物粒子2a的切线TL2。测定切线TL1与切线TL2的距离L,将针对各金属氧化物粒子测定出的距离L之中的最大的距离作为关于该视场的距离L1,100个视场的L1的平均值为平均值(L1)。

[0076] L1是从所述复合体粒子的最表面位置到所述金属氧化物粒子的末端的距离。

[0077] 当所述平均值(L1)为10nm以上时,在所述复合体粒子的内部形成的孔变得更深,因此复合体粒子的能够与锂离子反应的面积增加,由此低电阻化,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述平均值(L1)更优选为15nm以上,进一步优选为20nm以上。

[0078] 当所述平均值(L1)为1000nm以下时,在所述复合体粒子的内部形成的孔变得更浅,能够降低副反应,因此能够抑制循环特性的降低。从同样的观点出发,所述距离更优选为900nm以下,进一步优选为800nm以下。

[0079] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选所述金属氧化物粒子的直径的平均值 D_{s50} 为10nm以上且200nm以下。

[0080] 所述 D_{s50} 能够使用100个视场的复合体粒子的截面SEM像,按照所述的“作为目标的直径”的求法来求出。

[0081] 当所述 D_{s50} 为10nm以上时,能够在复合体粒子的表面形成直径为10nm以上的孔,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述 D_{s50} 更优选为15nm以上,进一步优选为20nm以上。

[0082] 当所述 D_{s50} 为200nm以下时,能够将复合体粒子的表面的孔的直径抑制在200nm以下,因此能够抑制能量密度的降低。从同样的观点出发,所述 D_{s50} 更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。

[0083] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选所述金属氧化物粒子的通过粉末X射线衍射测定(粉末XRD)求得的微晶尺寸为5nm以上且200nm以下。

[0084] 当所述微晶尺寸为5nm以上时,能够在复合体粒子的表面形成孔,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述微晶尺寸更优选为10nm以上,进一步优选为15nm以上。再者,作为

粉末XRD的光源,也可以使用辐射光。

[0085] 当所述微晶尺寸为200nm以下时,能够使所述金属氧化物粒子的直径为200nm以下,能够将复合体粒子的表面的孔的所述 D_{s50} 抑制为200nm以下,因此能够抑制能量密度的降低。从同样的观点出发,所述微晶尺寸更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。

[0086] 这些微晶尺寸能够利用以下的谢乐 (Scherrer) 公式由例如XRD的晶体的峰的半值宽度算出。

$$D = K\lambda / (B \cos \theta) \quad (1)$$

[0088] 在此,

[0089] D:晶体尺寸 (nm)

[0090] K:谢乐常数 (=0.85)

[0091] λ :X射线的波长 (nm)

[0092] B:衍射线的展宽 (rad)

[0093] θ :布拉格角 (rad)

[0094] 使用的晶体的峰只要没有特别的情况就设为最强的峰,在无论如何都不能准确测定的情况下,依次使用它的次高的峰。

[0095] 在本发明的一实施方式涉及的复合体粒子中,所述金属氧化物粒子包含选自Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce中的至少一种以上,也可以包含选自Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl中的至少一种以上,并且,它们可以作为化合物存在,也可以作为各自的氧化物存在。

[0096] 当所述金属氧化物粒子含有Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce时,能够在复合体粒子的表面形成孔。另外,从孔的直径、孔的形成速度的调整容易度出发,金属氧化物粒子更优选包含Ti、V、Y、Nb。Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl是为了在制造本发明的复合体粒子时加速孔的形成而使用的。

[0097] 能够通过例如电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES) 等的元素分析、XRD的晶体的峰的鉴定来确认存在这些元素。

[0098] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce的作为元素的含有率的合计为0.006质量%以上且8.0质量%以下。

[0099] 当所述含有率的合计为0.006质量%以上时,能够在复合体粒子的表面形成许多的孔,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述含有率的合计更优选为0.01质量%以上,进一步优选为0.03质量%以上。

[0100] 当所述含有率的合计为8.00质量%以下时,能够抑制在复合体粒子的表面形成过量的孔,能够抑制复合体粒子的循环特性的降低。而且,能够抑制能量密度的降低。从同样的观点出发,所述含量的合计更优选为7.00质量%以下,进一步优选为6.00质量%以下。

[0101] Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl的作为元素的含有率的合计优选为0.00质量%以上且5.00质量%以下。当所述含量的合计超过5.00质量%时,有能量密度降低的倾向。

[0102] 它们的含有率根据例如ICP-AES等的元素分析来求出。

[0103] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选在所述复合体粒子的表面形成的孔的开口的直径的面积平均值 $D_{A,S}$ 为10nm以上且200nm以下。

[0104] 所述 $D_{A,S}$ 能够使用100个视场的复合体粒子的SEM像,按照所述的“作为目标的直

径”的求法来求出。

[0105] 当所述 $D_{A,S}$ 为10nm以上时,复合体粒子的能够与锂离子有效地反应的面积增加,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述 $D_{A,S}$ 更优选为15nm以上,进一步优选为20nm以上。

[0106] 当所述 $D_{A,S}$ 为200nm以下时,能够抑制由粒子内的空隙的增加所致的能量密度的降低。从同样的观点出发,所述 $D_{A,S}$ 更优选为150nm以下,进一步优选为100nm以下。

[0107] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选在所述复合体粒子的表面形成的孔的开口的面积相对于最表面面积的比例的平均值为5%以上且65%以下。所述“最表面面积”意味着在设想为在复合体粒子的表面没有孔的开口的情况下的复合体粒子的表面积。

[0108] 所述比例能够通过将复合体粒子的SEM像进行二值化,得到例如图5那样的孔的形状的图形后,将这些各图形的面积之和除以各图形的面积与其以外的部分的面积之和即视场的面积来求出。能够通过针对全部的100个视场算出该比例,并进行平均,来求出所述比例的平均值。

[0109] 当所述比例的平均值为5%以上时,复合体粒子的能够与锂离子反应的面积增加,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述比例的平均值更优选为7%以上,进一步优选为10%以上。

[0110] 当所述比例的平均值为65%以下时,能够抑制由粒子内的空隙的增加所致的能量密度的降低。从同样的观点出发,所述比例的平均值更优选为60%以下,进一步优选为55%以下。

[0111] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选所述孔之中的孔径为10nm以上的孔的从表面起算的深度的平均值(L2)为10nm以上且1000nm以下。

[0112] 在此,“孔径”是指截面SEM像中的复合体粒子的表面中的孔的开口的大小。

[0113] 使用图1所示的截面SEM像来说明平均值(L2)的求法。对于孔径为10nm以上的孔之中的、在最深部存在金属氧化物粒子的孔,测定所述L的值。对于在最深部不存在金属氧化物粒子的孔,选择复合体粒子的切线和与其平行的孔最深部的切线的组合之中的、两切线之间的距离最小的组合作为 L_d 。将针对孔径为10nm以上的各孔测定出的距离L和 L_d 之中的最大的值作为关于该视场的距离L2,100个视场的L2的平均值为平均值(L2)。L2是从所述复合体粒子的最表面位置到所述金属氧化物粒子的末端的距离。

[0114] 当所述平均值(L2)为10nm以上时,能够与Li离子反应的面积增加从而低电阻化,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述平均值(L2)更优选为15nm以上,进一步优选为20nm以上。

[0115] 当所述平均值(L2)为1000nm以下时,能够降低副反应,因此能够抑制循环特性的降低。从同样的观点出发,所述平均值(L2)更优选为900nm以下,进一步优选为800nm以下。

[0116] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,需要所述平均值(L1)与所述平均值(L2)之比(L1)/(L2)为0.5以上。

[0117] 当所述比为0.5以上时,利用所述金属氧化物粒子来形成的孔从所述复合体粒子的表面到所述金属氧化物粒子的末端连续地形成的概率变高,因此复合体粒子的能够与锂离子反应的面积增加,由此低电阻化,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述比更优选为0.6以上,进一步优选为0.8以上。

[0118] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选采用基于氮吸附试验的BJH法换算

得到的对于细孔直径为200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{200} 为 $0.003\text{cm}^3/\text{g}$ 以上且 $0.150\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0119] 通过所述 V_{200} 为 $0.003\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,复合体粒子的能够与锂离子反应的面积增加,由此低电阻化,倍率特性提高。从同样的观点出发,所述 V_{200} 更优选为 $0.004\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

[0120] 通过所述 V_{200} 为 $0.150\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,能够降低副反应,因此能够抑制循环特性的降低。从同样的观点出发,所述 V_{200} 更优选为 $0.140\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $0.135\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0121] 在此,所述累计细孔容积 V_{200} 是氮吸附试验中的相对压力为0.99时的累计细孔容积。

[0122] 所述累计细孔容积 V_{200} 通过使用公知的方法解析通过氮吸附试验得到的吸附等温线而得到。详细情况在后面叙述。

[0123] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选采用BJH法换算得到的对于细孔直径为3nm以上且200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{3-200} 为 $0.003\text{cm}^2/\text{g}$ 以上。

[0124] 通过所述 V_{3-200} 为 $0.003\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,有助于与芯材的反应(锂的扩散),倍率特性提高。在此,所谓“芯材”是复合体粒子之中的结晶性的金属氧化物粒子以外的部分,且是由硅、碳、包括所述孔的细孔构成的部分。从同样的观点出发,所述 V_{3-200} 更优选为 $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $0.020\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。

[0125] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选采用BJH法换算得到的对于细孔直径为3nm以上200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{3-200} 相对于采用BJH法换算得到的对于细孔直径为200nm以下的细孔的累计细孔容积 V_{200} 的比率 V_{3-200}/V_{200} 为55%以上。

[0126] 通过所述比率为55%以上,复合体粒子的能够与锂离子反应的有效面积增加,由此低电阻化,倍率特性提高。另外,小于3nm的细孔难以有助于锂离子的反应,且增加副反应,导致初次效率(初始效率)和循环特性的降低。从同样的观点出发,所述比例更优选为65%以上,进一步优选为75%以上。

[0127] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选体积基准的累积粒度分布中的50%粒径 D_{V50} 为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0128] 原因是,通过 D_{V50} 为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,能够降低与电解液的副反应。而且,粉体的操作性优异,容易制备适合于涂敷的粘度和密度的浆料,另外,作为电极时的密度容易提高。从同样的观点出发, D_{V50} 更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $3.0\mu\text{m}$ 以上。

[0129] 另一方面,当 D_{V50} 为 $20\mu\text{m}$ 以下时,复合体粒子的能够与锂离子反应的面积增加,由此低电阻化,倍率特性提高。另外,锂离子二次电池的充放电时的膨胀·收缩被抑制,循环特性提高。从同样的观点出发, D_{V50} 更优选为 $15.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以下。

[0130] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选体积基准的累积粒度分布中的90%粒径 D_{V90} 为 $30\mu\text{m}$ 以下。

[0131] 通过 D_{V90} 为 $30\mu\text{m}$ 以下,锂离子二次电池的充放电时的膨胀·收缩被抑制,循环特性提高。另外,在将复合体粒子以浆料的形式涂敷于集电体时,变得难以产生拉筋和异常的凹凸。从同样的观点出发, D_{V90} 更优选为 $25\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0132] 这些的体积基准的累积粒度分布采用例如激光衍射式粒度分布计、SEM或截面SEM来进行测定。

[0133] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选BET比表面积为 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上且 $20.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。通过BET比表面积为 $2.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上,复合体粒子的能够与锂离子反应的面积增加,由此低电阻化,倍率特性提高。从同样的观点出发,BET比表面积更优选为 $2.5\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $3.0\text{m}^2/\text{g}$ 以上。通过BET比表面积为 $20.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,复合体粒子与电解液的副反应降低。从同样的观点出发,BET比表面积更优选为 $18.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下,进一步优选为 $15.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下。

[0134] BET比表面积通常利用在该技术领域已知的专用的测定装置来进行测定。作为吸附气体,通常使用氮气,但除此以外也有时使用二氧化碳、氩气等。

[0135] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选在拉曼光谱中在 $450\sim 495\text{cm}^{-1}$ 的范围存在峰。通常,结晶性的硅在 520cm^{-1} 附近显现峰。由于非晶状的硅在比其低的拉曼位移处显现峰,因此在 $450\sim 495\text{cm}^{-1}$ 存在峰的情况表明所述复合体粒子具有非晶状的硅。当硅为非晶状时,充放电时的膨胀・收缩比较地各向同性地进行,因此能够使循环特性提高。

[0136] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,当将 $450\sim 495\text{cm}^{-1}$ 的峰的强度记为 I_{Si} ,将G带的强度(1600cm^{-1} 附近的峰强度)记为 I_{G} ,将D带的强度(1360cm^{-1} 附近的峰强度)记为 I_{D} 时,优选 $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 为0.10以上且1.30以下。

[0137] 当 $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 小于0.10时,有能量密度变低的倾向。从同样的观点出发, $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 更优选为0.20以上,进一步优选为0.25以上。当 $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 大于1.30时,在复合体粒子中,硅更多地存在于表层部,有可能循环特性变差。从同样的观点出发, $I_{\text{Si}}/I_{\text{G}}$ 更优选为0.80以下,进一步优选为0.75以下,更进一步优选为0.70以下。

[0138] 通过拉曼光谱求得的D带的强度 I_{D} 和G带的强度 I_{G} 之比即R值($I_{\text{D}}/I_{\text{G}}$)优选为1.00以上且1.30以下。

[0139] 当R值为1.00以上时,复合体粒子与锂离子的反应阻力变小,倍率特性提高。从同样的观点出发,R值更优选为1.03以上,进一步优选为1.05以上。

[0140] 当R值为1.30以下时,复合体粒子中的碳的缺陷少,抑制了与电解液的副反应,抑制了循环特性的降低。从同样的观点出发,R值更优选为1.29以下,进一步优选为1.28以下。

[0141] 拉曼光谱中的G带是在对碳材料进行测定时所得到的在 1600cm^{-1} 附近显现的峰,D带是在同样地对碳材料进行测定时所得到的 1350cm^{-1} 附近的峰。“峰强度”设为修正基线之后的从基线到峰顶点的高度。

[0142] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,在通过使用Cu-K α 射线的粉末XRD测定得到的XRD谱图(横轴:2 θ ,纵轴:强度(Intensity))中,Si的(111)面的峰的半值宽度为 3.0° 以上。当Si的(111)面的峰的半值宽度为 3.0° 以上时,微晶小,因此会抑制伴随充放电的破裂。这带来锂离子二次电池的初次库仑效率(初始库仑效率)以及库仑效率的改善。从同样的观点出发,所述半值宽度优选为 3.5° 以上,更优选为 4.0° 以上。另外,所述半值宽度优选为 10.0° 以下,更优选为 8.0° 以下,进一步优选为 6.0° 以下。

[0143] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选不存在SiC。当在复合体粒子中存在SiC时,容量、能量密度显著降低。

[0144] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选在通过使用Cu-K α 射线的粉末XRD测定得到的XRD谱图中,(SiC(111)面的峰强度)/(Si(111)面的峰强度)为0.01以下。由此,在复合体粒子中不含有SiC(碳化硅)、或者SiC的含量极低,因此硅的作为电池活性物质的利

用率提高,能够提高初次放电容量。再者,将所述(SiC(111)面的峰强度)/(Si(111)面的峰强度)也表述为 $I_{\text{SiC(111)}}/I_{\text{Si(111)}}$ 。更优选 $I_{\text{SiC(111)}}/I_{\text{Si(111)}}$ 的下限为0,即未观察到SiC(111)面的峰强度。再者,SiC(111)面的峰意味着来源于SiC的、按2 θ 计在35度(deg)附近显现的峰。另外,Si(111)面的峰意味着来源于Si的、按2 θ 计在28度附近显现的峰。

[0145] 在此,“峰强度”设为修正基线之后的从基线到峰顶点的高度。

[0146] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选氧含有率为0.3质量%以上且10.0质量%以下。

[0147] 由于纯Si的活性高,因此通过氧化一部分来降低活性,能够抑制复合体粒子的急剧变质,另外,所述复合体粒子包含金属氧化物,因此氧含有率优选为0.3质量%以上。从同样的观点出发,更优选为0.4质量%以上,进一步优选为0.5质量%以上,特别优选为0.6质量%以上,最优选为0.9质量%以上。

[0148] 当氧含有率为10.0质量%以下时,能适度地抑制硅的氧化,由此能够减小作为负极材料使用时的不可逆容量。从同样的观点出发,更优选为7.0质量%以下,进一步优选为5.0质量%以下。

[0149] 氧含量采用例如氧氮同时分析装置来求出。

[0150] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选硅(Si)含有率为20质量%以上且85%以下。

[0151] 当硅含有率为20质量%以上时,复合体粒子中的硅的量充分,能够提高放电容量。从同样的观点出发,硅含有率更优选为30质量%以上,进一步优选为40质量%以上。

[0152] 当硅含有率为85质量%以下时,硅含量不过量,因此能够使成为载体的碳吸收由其膨胀·收缩所致的体积变化。从同样的观点出发,硅含有率更优选为80质量%以下,进一步优选为75质量%以下。

[0153] 复合体粒子中的硅含有率能够通过后述的ICP-AES得到。

[0154] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,进一步地在表面以及未与金属氧化物接触的孔的内壁面或未填充有硅的细孔的内壁面的一部分或全部具有包含碳的涂层。以下将这样的具有涂层的复合体粒子、即由复合体粒子和涂层构成的粒子称为“带涂层复合体粒子”。该带涂层复合体粒子的结构具有以下特征。

[0155] 当将带涂层复合体粒子的利用X射线光电子能谱法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)的Si、O以及C的窄谱求得的Si、O以及C的原子数比率分别记为 A_{Si} 、 A_{O} 以及 A_{C} ,将通过Si2p谱状态分析求得的Si种比率之中的 SiO_2 的比率和SiO的比率分别记为 B_{SiO_2} 、 B_{SiO} 时,优选 A_{Si} 为0.05以上、并且 $A_{\text{C}}/(A_{\text{C}}+A_{\text{Si}} \times (B_{\text{SiO}_2}+B_{\text{SiO}}))$ 为0.55以上。再者, $A_{\text{Si}}+A_{\text{O}}+A_{\text{C}}=1.00$ 。

[0156] 众所周知,XPS是获得关于存在于物质表面以及从表面到数nm深度的位置的元素种类、存在量、化学结合状态的知识见解的方法。

[0157] $<1>A_{\text{Si}}/(A_{\text{Si}}+A_{\text{O}}+A_{\text{C}})$

[0158] 当 $A_{\text{Si}}/(A_{\text{Si}}+A_{\text{O}}+A_{\text{C}})$ 小于0.05时,涂层过厚,电阻上升。 $A_{\text{Si}}/(A_{\text{Si}}+A_{\text{O}}+A_{\text{C}})$ 优选为0.15以上,进一步优选为0.25以上。由于XPS的分析深度为数nm,非常浅,因此,能够某种程度地观测到Si意味着所述涂层是极薄的层。

[0159] 由于所述涂层包含碳和氧,因此与碳被覆层相比,电子传导性低。当涂层过厚时,电阻上升,因此需要为薄的层。

[0160] $<2>A_C/(A_C+A_{Si} \times (B_{SiO_2}+B_{SiO}))$

[0161] $A_C/(A_C+A_{Si} \times (B_{SiO_2}+B_{SiO}))$ 的值是带涂层复合体粒子的表面以及从表面到数nm深度的位置(在XPS中的空间分辨率的深度)的碳浓度的指标。这是因为存在于带涂层复合体粒子的表面以及从表面到数nm深度的位置的Si被认为以 SiO_2 、 SiO 等的氧化物形式存在。但是,由于在 A_C 中也包含关于载体中的碳的信息,因此该指标并不是反映仅关于涂层的碳浓度的指标。

[0162] 当 $A_C/(A_C+A_{Si} \times (B_{SiO_2}+B_{SiO}))$ 的值小于0.5时,复合体粒子的表面以及从表面到数nm深度的位置的碳浓度变低,抑制氧化能力变低。因此,所述值优选为0.5以上。所述值更优选为0.75以上。所述值进一步优选为0.85以上。另外,所述值优选为0.98以下。当超过0.98时,表面以及从表面到数nm深度的位置的硅氧化物变得过少,因此抑制氧化能力变低。虽然不能确定涂层的结构,但发明人推定是涂层的碳和硅氧化物复合化了的薄膜层。

[0163] $A_C/(A_C+A_{Si} \times (B_{SiO_2}+B_{SiO}))$ 的值,例如能够通过带涂层复合体粒子的制备方法中调整反应温度、反应时间、反应压力、或者不饱和烃的种类或浓度来改变。

[0164] 涂层的碳优选包含来源于烃的化合物。这能够根据以下情况判别出:对带涂层复合体粒子进行热解GC-MC的测定,在 $200^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 之间从带涂层复合体粒子产生的气体中包含来源于烃的化合物。

[0165] 所述涂层能够通过低温下使具有不饱和键的碳源作用于载体,然后将所得到的物质进行氧化来制造。详细情况在后面叙述。

[0166] 本发明的一实施方式涉及的带涂层复合体粒子,优选涂层的厚度薄至在利用电子显微镜进行的截面观察中实质上不能够测定的程度。当涂层的厚度如上述那样薄时,带涂层复合体粒子的电阻低。扫描型电子显微镜(SEM)由于不具有能够判别数nm的厚度的程度的分辨率,因此不能够测定比其薄的涂层的厚度。透射型电子显微镜(TEM),作为分辨率是足够的,即使是数nm的厚度的涂层也能够观察,但实际上在由带涂层复合体粒子制作包含涂层的薄膜的TEM观察用试样时,会因加工而对带涂层复合体粒子的涂层造成损伤,产生破坏,因此不能够观察。所谓“实质上不能够测定”是指这样的状态。但是,即使是在采用电子显微镜进行的截面观察中实质上不能够测定的薄膜,也能够根据所述XPS、后述的疏水性的试验来弄清涂层的存在。

[0167] 本发明涉及的带涂层复合体粒子的真密度为 $1.80g/cm^3$ 以上。该值通过使用氮气的干式密度测定来算出。

[0168] 真密度小于 $1.80g/cm^3$ 意味着:向带涂层复合体粒子中的碳的细孔中的硅填充量少,涂层为焦油成分和聚合物等的低密度有机物的厚的层。

[0169] 当真密度为 $1.80g/cm^3$ 以上时,表示向带涂层复合体粒子中的碳的细孔中的硅填充量充分、涂层薄,能够提高带涂层复合体粒子的比容量、降低电阻。从同样的观点出发,真密度优选为 $1.85g/cm^3$ 以上,更优选为 $1.88g/cm^3$ 以上。

[0170] 本发明涉及的带涂层复合体粒子的真密度为 $2.30g/cm^3$ 以下。当真密度为 $2.30g/cm^3$ 以下时,带涂层复合体粒子中的碳为无定形的,碳组织是更各向同性的。由于比碳、硅的密度的文献值低,因此可认为在带涂层复合体粒子中存在氮气不能够从粒子外部侵入的空孔,因此能够提高循环特性。另外,由于带涂层复合体粒子中的碳化硅的量少,因此能够抑制硅利用率的降低。碳化硅,与碳、Si相比密度高,因此当在带涂层复合体粒子中含有时,真

密度变高。从该观点出发,真密度优选为 $1.99/\text{cm}^3$ 以下,更优选为 $1.97\text{g}/\text{cm}^3$ 以下。

[0171] 通过干式密度测定求得的真密度,能够采用气相置换法测定。气相置换法是在被保持为恒定温度的环境内,向预先利用氦气测定了容积的容器中装入试样和氦气,根据试样排除的氦气的体积和试样的质量算出真密度的方法。作为气相置换法的装置,能够使用例如micromeritics公司制造的AccuPyc(注册商标)II 1340气体比重计(Gas Pycnometer)。

[0172] 所述涂层能够通过 400°C 以下的低温下使不饱和烃作用于复合体粒子(即硅氢化反应(hydrosilylation reaction))之后,实施氧化处理来形成。

[0173] 作为所述不饱和烃,只要是具有双键和/或三键的烃就能够使用。在烃为蒸气压低且在常压下不气化的化合物的情况下,只要在低于常压的压力下使用烃即可。可优选地列举在常压下为气体的乙炔、乙烯、丙烯以及1,3-丁二烯,更优选乙炔、乙烯。此时,也可以使用多个种类的烃。另外,也可以混合氦气或氩气等的不活性气体、或者氢气等的还原性气体而使用。

[0174] 本发明的一实施方式涉及的带涂层复合体粒子优选是疏水性的。当为疏水性时,针对水的保护效果提高。另外,在负极合剂层中含有成为粘合剂的聚合物。由于聚合物对疏水性粒子的亲和性良好,因此在制作负极涂敷用的浆料时能够更均匀地分散。

[0175] 作为疏水性的测定方法,观察粉体的向水中的浸渗行为的方法简便且容易判别。该测定例如能够使用在实施例中所记载的方法来进行。

[0176] [2]原料碳

[0177] 成为本发明的一实施方式涉及的复合体粒子的原料的碳材料、即“原料碳”,只要是石墨以外的就没有特别限定,但优选为非晶质碳。

[0178] 另外,优选:通过活化,原料碳成为多孔质碳。所谓多孔质碳是指总细孔容积为 $0.20\text{cm}^3/\text{g}$ 或BET比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上的碳。由于多孔质碳被认为吸附硅烷的速度高,因此例如在采用使用硅烷气体的CVD来制造复合体粒子时,能够使微细的硅在细孔内析出。作为形状,可列举粒子状或纤维状,优选为粒子状。原因是当为粒子状时,细孔各向同性地形成,因此在锂化·脱锂化时复合体粒子各向同性地膨胀·收缩,因此循环特性优异。为了进行各向同性的膨胀·收缩,优选粒子的纵横比小,更优选为球状(截面为圆形)。作为多孔质碳,可列举例如活性炭。再者,活性炭通常为非晶质碳。

[0179] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选其原料碳通过活化而使通过BJH法换算得到的与细孔直径为 200nm 以下对应的累计细孔容积 V_{200} 成为 $0.30\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。通过所述 V_{200} 为 $0.30\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,能够增加其内部的硅量,因此能够提高复合体粒子的比容量。从该观点出发,所述原料碳具有的所述 V_{200} 更优选为 $0.50\text{cm}^3/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $0.60\text{cm}^3/\text{g}$ 以上。另外,此时,通过BJH法换算得到的与 3nm 以上且 200nm 以下的细孔直径对应的累计细孔容积 V_{3-200} 相对于通过BJH法换算得到的与细孔直径为 200nm 以下对应的累计细孔容积 V_{200} 的比 V_{3-200}/V_{200} 优选为 $V_{3-200}/V_{200} < 0.3$ 。由于硅在小于 3nm 的微孔析出得更多,因此当所述比 V_{3-200}/V_{200} 小于 0.3 时,在电池充放电时能抑制结晶性的锂硅化物(lithium silicide)的形成,循环特性飞跃性地提高。

[0180] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选其原料碳通过活化而使BET比表面积成为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上。通过为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 以上,能够增加其内部的硅量,因此能够提高复合体粒

子的比容量。从该观点出发,所述BET比表面积更优选为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上,进一步优选为 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0181] 所述原料碳优选是将酚醛树脂、和/或间苯二酚与甲醛的共聚物树脂进行碳化而得到的原料碳。也可以在碳化之前将所述树脂在 $150^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 热处理 $1 \sim 6$ 小时而使其固化。另外,也可以在固化之后将树脂碎解而使其成为 $0.5 \sim 5.0\text{mm}$ 左右的粒径。优选通过将所述树脂在 $400^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ 的温度、在不活性气体气氛下保持 $1 \sim 20$ 小时来进行碳化从而制造。

[0182] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子,优选其原料碳的、体积基准的累积粒度分布中的50%粒径 D_{V50} 为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0183] 通过 D_{V50} 为 $1.0\mu\text{m}$ 以上,复合体粒子与电解液的副反应降低。而且,粉体的操作性优异,容易制备适合于涂敷的粘度和密度的浆料,另外,容易提高作为电极时的密度。

[0184] 从同样的观点出发, D_{V50} 更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $3.0\mu\text{m}$ 以上。通过 D_{V50} 为 $20.0\mu\text{m}$ 以下,电池的充放电时的膨胀・收缩被抑制,循环特性提高。而且,复合体粒子越是小粒径,能够与锂离子反应的面积越增加,由此低电阻化,倍率特性提高。从同样的观点出发, D_{V50} 更优选为 $15.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以下。

[0185] 如果不对原料碳实施强烈的粉碎工序、分级工序,则无论是活化后的碳材料,还是硅析出后的复合体粒子, D_{V10} 、 D_{V50} 、 D_{V90} 都几乎没有变化。

[0186] 即使是得到了复合体粒子之后,通过实施适当的处理,也能够使硅溶出,得到活化后的碳材料。由此,即使从复合体粒子的状态开始,也能够检查活化后的碳材料的物性值。例如,能够检查所述 D_{V50} 、累计细孔容积 V_{200} 以及 V_{3-200} 、BET比表面积。

[0187] [3]复合体粒子的制造方法

[0188] 本发明的一实施方式涉及的复合体粒子例如能够采用下述工序(1)、(2)、(3)来制造,但不限于于此。

[0189] 工序(1):向原料碳或能通过后述的工序(2)中的在不活性气氛中的加热而变化为原料碳的树脂被覆金属氧化物或金属氧化物前驱体的工序。

[0190] 工序(2):将在所述工序(1)中得到的被覆了金属氧化物或金属氧化物前驱体的材料在不活性气氛中加热,然后进行活化,得到具有通过金属氧化物的作用而形成的孔和通过活化而形成的细孔的碳材料的工序。

[0191] 所述碳材料,在氮吸附试验中,将通过BJH法换算得到的对于细孔直径为 200nm 以下的细孔的累计细孔容积记为 V_{200} ,将通过BJH法换算得到的对于细孔直径为 3nm 以上且 200nm 以下的细孔的累计细孔容积记为 V_{3-200} 时,优选: $0.02 < V_{3-200}/V_{200} < 0.40$,且BET比表面积为 $800\text{m}^2/\text{g}$ 以上。

[0192] 通过 $V_{3-200}/V_{200} < 0.40$,能够减少在后面的工序中得到的复合体粒子的多余的空隙,提高能量密度。从同样的观点出发,更优选 $V_{3-200}/V_{200} < 0.35$,进一步优选 $V_{3-200}/V_{200} < 0.30$ 。通过 $0.02 < V_{3-200}/V_{200}$,在后面的工序中得到的复合体粒子中的 3nm 以上的细孔的比例增加。从同样的观点出发,更优选 $0.03 < V_{3-200}/V_{200}$,进一步优选 $0.05 < V_{3-200}/V_{200}$ 。

[0193] 工序(3):使含Si气体作用于加热了的所述碳材料,来使含Si化合物在所述碳材料的表面和细孔内析出,得到包含多孔质碳、和硅的复合体粒子的工序。

[0194] (工序(1))

[0195] 工序(1)是向原料碳或能通过后述的工序(2)中的在不活性气氛中的加热而变化为原料碳的树脂被覆金属氧化物或金属氧化物前驱体的工序。利用金属氧化物或金属氧化物前驱体形成的被覆层可以是岛状地散布在原料碳的表面的海岛结构,也可以均匀地覆盖表面。工序(1)能够包含:准备溶液的工序,所述溶液包含选自金属醇盐和金属络合物(也包括螯合络合物(chelate complex))之中的至少一种金属氧化物前驱体和溶剂;和对成为了流动状态的原料碳或能通过后述的工序(2)中的在不活性气氛中的加热而变化为原料碳的树脂以雾状喷出所述溶液的工序。此时,若所述被覆层的被覆率为10%以上,则后述的复合体粒子的表面的孔的面积的比例成为5%以上,因此优选。从同样的观点出发,所述被覆层的被覆率更优选为15%以上,进一步优选为20%以上。

[0196] 作为所述树脂,优选酚醛树脂、以及间苯二酚与甲醛的共聚物树脂。

[0197] 金属氧化物前驱体是选自金属醇盐和金属络合物(也包括螯合络合物)之中的至少一种,优选是在溶剂中稳定地溶解的物质。具体而言,可列举四异丙醇钛(IV)、五乙醇铌(V)、三异丙醇氧钒(V)、三异丙醇铝(III)、三异丙醇钪(III)、三异丙醇铈(III)、乙醇锂等。

[0198] 溶剂选自水和有机溶剂,只要是能够不与金属氧化物前驱体反应而能够进行溶解的溶剂就没有特别限定,但优选乙醇、异丙醇、丁醇、己烷、甲苯等的沸点为100℃左右的溶剂。

[0199] 前驱体溶液中的金属氧化物前驱体的浓度优选为3质量%以上。通过使前驱体的浓度为3质量%以上,生产率提高。从同样的观点出发,前驱体的浓度更优选为5质量%以上,进一步优选为10质量%以上。前驱体的浓度优选为50质量%以下。当浓度过高时,被覆率降低。从同样的观点出发,前驱体的浓度更优选为40质量%以下,进一步优选为35质量%以下。

[0200] 使原料碳或在后述的工序(2)中变化为原料碳的树脂成为流动状态的方法没有特别限定,但可列举使用滚动流化床、旋转流化床的方法,优选是使用滚动流化床的方法。作为滚动流化床的装置,可列举例如パウレック公司制的MP系列。

[0201] 在使用滚动流化床的情况下,优选使供气温度为“有机溶剂的沸点-10℃”以上来进行运转。通过设为该范围内,容易维持流动性。

[0202] 在使用滚动流化床的情况下,优选在低湿气氛下进行。作为低湿气氛,可列举氮气气氛、氩气气氛、或者湿度为25%以下的大气气氛等。

[0203] 滚动流化床的供气风量没有限定,但优选是原料碳或能在后述的工序(2)中变化为原料碳的树脂完全地流动的条件。

[0204] 将前驱体溶液向原料碳喷雾的方法没有特别限定,但可列举例如使用管泵(tube pump)和喷雾喷嘴(喷雾嘴:spray nozzle)的方法。

[0205] 通过将所述的被覆了的原料碳或能在后述的工序(2)中变化为原料碳的树脂进行热处理或使其进行溶胶-凝胶反应,能够使被覆的金属氧化物前驱体层成为金属氧化物层,但由于在下一工序中成为结晶性的金属氧化物粒子,因此热处理或溶胶-凝胶反应可以实施也可以不实施。

[0206] (工序(2))

[0207] 工序(2)是将在所述工序(1)中得到的被覆了金属氧化物或金属氧化物前驱体的材料在不活性气氛中加热,然后进行活化,得到具有通过金属氧化物的作用而形成的孔和

通过活化而形成的细孔的碳材料的工序。

[0208] 工序(2)能够包含:将在所述工序(1)中得到的被覆了金属氧化物或金属氧化物前驱体的材料在不活性气氛下升温至700℃~1100℃的工序;以及,然后切换为CO₂气体、水蒸气气体等的活化气体(赋活气体),并将其温度保持1~20小时的工序。此时,被覆的金属氧化物前驱体层成为结晶性的金属氧化物粒子,且一边与原料碳反应一边向原料碳内部侵蚀。此时,形成:从原料碳的表面朝向内部形成与金属氧化物粒子大致相同的直径的连续的孔、且在孔的最深部存在结晶性的金属氧化物粒子的结构体。通过在孔的最深部存在结晶性的金属氧化物粒子,能够抑制电流向孔的最深部的集中,能够抑制以孔的最深部为起点的劣化。另外,通过金属氧化物为结晶性,能够提高锂离子传导性,即使在存在金属氧化物的部位也能够进行与锂离子的反应,倍率特性提高。另外,通过活化,在原料碳中具有小于3nm的细孔直径的细孔发达,能够得到具有大小不同的细孔直径的多孔质碳材料。

[0209] 所述结晶性的金属氧化物粒子的直径根据氧化物种类、前驱体的种类、被覆的状态、原料碳的表面状态、加热温度等而变化,但氧化物种类的影响大,为了得到具有目标的孔大小的复合体材料,需要适当地选择氧化物种类。

[0210] 所述结晶性的金属氧化物粒子向原料碳内部的侵蚀速度,根据氧化物种类、活化温度、原料碳而变化,另外,所形成的孔的深度与活化时间成正比。另一方面,为了得到作为目标的硅含有率的复合体粒子,需要在原料碳中形成充分的量的直径小于3nm的细孔,因此需要优先地决定原料碳的活化的条件,然后适当地选择在该条件下形成作为目标的孔的深度的氧化物种类。

[0211] (工序(3))

[0212] 工序(3)是使含Si气体作用于加热了的所述碳材料,来使含Si化合物在所述碳材料的表面以及细孔内析出,得到包含多孔质碳和硅的复合体粒子的工序。工序(3)能够包含以下工序:通过使含Si气体、优选硅烷气体作用于加热了的所述碳材料而在所述碳材料的细孔内发生所述含Si气体的热分解,从而使含Si化合物在所述碳材料的细孔内以及表面析出,得到复合体粒子。

[0213] 例如,如果将所述碳材料放置在CVD装置的腔室内,在加热了的使硅烷气体作用于所述碳材料,则硅烷进入到所述碳材料的细孔内部,其进而进行热分解,由此能够使硅在所述碳材料的细孔内析出。作为用于此的方法,能够使用例如美国专利10424786号中所示的装置和方法。

[0214] 硅存在于所述碳材料的细孔内时,针对与伴随着电池的充放电的硅的膨胀·收缩相伴的复合体粒子内的应力的耐久性变高,因此优选。进而,硅进行析出的细孔的直径优选为小于3nm。在直径小于3nm的细孔中析出的硅,在充放电时抑制结晶性的锂硅化物的形成,循环特性飞跃性地提高。从该观点出发,所述碳材料优选为具有多数的直径小于3nm的细孔的多孔质碳材料。

[0215] 作为所使用的含Si气体,除了硅烷(SiH₄)气体以外,还可列举例如乙硅烷(disilane)气体、丙硅烷(trisilane)气体等。另外,在含Si气体中也可以包含其他的气体,例如,可以作为载气混合氮气、氩气、氦气、氢气这样的气体。关于气体组成比、气体流量、温度程序、固定床/流化床的选定这样的CVD的各种条件,一边观察生成物的性状(nature),一边适当地调整。

[0216] 对于使用了硅烷气体的情况,处理温度为 $340^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$,更优选为 $350^{\circ}\text{C} \sim 420^{\circ}\text{C}$,进一步优选为 $370^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 。通过设为该温度范围,能够使硅优先地在所述碳材料的、直径小于 3nm 的细孔中析出,能够得到保持了在通过结晶性的金属氧化物粒子的作用而形成的孔中没有析出硅的状态的复合体粒子。

[0217] 对于使用了硅烷气体的情况,硅析出时的炉内的压力优选为 1500托 (Torr) 以下。通过所述炉内的压力为 1500托 以下,能够在直径小于 3nm 的细孔中优先地析出硅,能够得到保持了在通过结晶性的金属氧化物粒子的作用而形成的直径为 3nm 以上的孔中没有析出硅的状态的复合体粒子。从同样的观点出发,所述炉内的压力更优选为 1000托 以下,进一步优选为 900托 以下。

[0218] 工序(3)的处理时间,一边实时地分析处理气体或通过反应而产生的气体一边确定。在所述处理气体的浓度急剧上升、或者通过所述反应而产生的气体的浓度急剧下降的阶段停止处理。如果继续进行处理,则在通过结晶性的金属氧化物粒子的作用而形成的直径为 3nm 以上的孔中也开始析出含Si化合物,最终孔会被含Si化合物填埋。

[0219] 另外,也可以在使含Si化合物在所述碳材料的细孔内以及表面析出而得到复合体粒子之后,与含氧的不活性气体气氛接触来将含Si化合物的一部分氧化。特别是,纯Si的活性高,因此通过将其一部分氧化,能够抑制复合体粒子的急剧的变质。

[0220] [4] 负极活性物质

[0221] 本发明的一实施方式涉及的负极活性物质包含复合体粒子。关于复合体粒子,也可以将两种以上混合来使用。可以进一步包含其它的成分。作为其他的成分,可例举作为锂离子二次电池的负极活性物质通常所使用的成分。可列举例如石墨、硬碳、软碳、钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、硅、锡等的合金系活性物质以及其复合材料等。关于这些成分,通常使用粒子状的。作为复合体粒子以外的成分,可以使用一种,也可以使用两种以上。其中,特别是石墨粒子、硬碳被优选地使用。

[0222] 在含有其他的成分来制成为负极活性物质的情况下,进行调整以使得复合体粒子在负极活性物质中成为 $1 \sim 50\text{质量}\%$ 。优选调整为 $2 \sim 25\text{质量}\%$ 。通过混合其他的碳材料和/或导电助剂而使用,能够制成在维持了复合体粒子的优异的特性的状态下也兼备其他的碳材料具有的优异的特性的负极活性物质。在作为负极活性物质使用多个种类的材料的情况下,可以预先混合后使用,也可以在制备后述的负极合剂形成用的浆料时依次添加。

[0223] 作为用于混合复合体粒子和其他的材料的装置,能够使用市售的混合机、搅拌机。作为具体的例子,能够列举研钵、螺旋带式混合机、V型混合机、W型混合机、单叶片混合机、诺塔混合机(Nauta mixer)等的混合机。

[0224] [5] 负极合剂层

[0225] 本发明的一实施方式涉及的负极合剂层包含在上述[4]中叙述的负极活性物质。本发明的负极合剂层能够作为锂离子二次电池用的负极合剂层使用。负极合剂层一般由负极活性物质、粘合剂、作为任意成分的导电助剂构成。

[0226] 负极合剂层的制造方法能够使用例如以下所示那样的公知的方法。使用负极活性物质、粘合剂、作为任意成分的导电助剂、以及溶剂,来制备负极合剂形成用的浆料。将浆料涂敷于铜箔等的集电体上,并使其干燥。将其进一步进行真空干燥来除去溶剂。有时将所得到的物体称为负极片。负极片由负极合剂层和集电体构成。负极片裁剪或冲裁成需要的形

状和大小之后,进行压制,来使电极合剂层的密度(有时称为电极密度)提高。当使电极密度提高时,电池的能量密度提高。压制方法,只要能够加工成所希望的电极密度就没有特别限定,但可列举单轴压制、辊压等。在后述的实施例中,例示了在形状加工后进行压制的工序,但也可以在压制后进行形状加工。在本发明中,将该成为所希望的形状和电极密度的物体称为负极。负极也包括进一步地根据需要在集电体上安装了集电极耳的状态的负极。

[0227] 作为粘合剂,只要是在锂离子二次电池的负极合剂层中通常所使用的粘合剂,就能够自由地选择来使用。可列举例如聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯三元共聚物、丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)、丁基橡胶、丙烯酸类橡胶(acrylic rubber)、聚偏二氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚环氧乙烷、聚环氧氯丙烷、聚磷腈、聚丙烯腈、羧甲基纤维素(CMC)及其盐、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等。粘合剂可以使用一种,也可以使用两种以上。粘合剂的量,相对于负极材料100质量份,优选为0.5~30质量份。

[0228] 导电助剂,只要是起到对电极赋予电子传导性、尺寸稳定性(针对与锂的嵌入·脱嵌相伴的体积变化的缓冲作用)的作用的,就没有特别限定。可列举例如碳纳米管、碳纳米纤维、气相法碳纤维(例如,“VGCF(注册商标)-H”昭和电工株式会社制)、导电性炭黑(例如,“デンカブラック(注册商标)”デンカ株式会社制、“SUPER C65”イメリス・グラファイト&カーボン公司制、“SUPER C45”イメリス・グラファイト&カーボン公司制)、导电性石墨(例如,“KS6L”イメリス・グラファイト&カーボン公司制、“SFG6L”イメリス・グラファイト&カーボン公司制)等。也可以使用它们之中的多种。

[0229] 作为所述导电助剂,优选包含碳纳米管、碳纳米纤维、气相法碳纤维,这些导电助剂的纤维长度优选为复合体粒子的 D_{v50} 的1/2以上。如果所述纤维长度为该范围的长度,则这些导电助剂在包含复合体粒子的负极活性物质之间架桥,能够提高循环特性。此外,如果使用纤维直径为15nm以下的单壁型和/或多壁型的碳纳米管,则与使用更粗的纤维直径的碳纳米管相比,在同量的添加量下架桥的数量增加,因此更优选。另外,由于其更柔软,因此从提高电极密度的观点出发也更优选。

[0230] 制备电极涂敷用的浆料时的导电助剂的量,相对于负极材料100质量份,优选为1~30质量份。

[0231] 作为制备电极涂敷用的浆料时的溶剂,没有特别限制,可列举N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、异丙醇、四氢呋喃(THF)、水等。在使用水作为溶剂的粘合剂的情况下,也优选并用增稠剂。溶剂的量能够进行调整以使得浆料达到容易涂敷于集电体的粘度。

[0232] [6]锂离子二次电池

[0233] 本发明涉及的锂离子二次电池包含所述负极合剂层。所述锂离子二次电池通常包含由所述负极合剂层和集电体构成的负极、由正极合剂层和集电体构成的正极、存在于其间的非水系电解液和非水系聚合物电解质中的至少一者、隔板(隔膜:separator)、以及容纳它们的电池壳体。所述锂离子二次电池,只要包含所述负极合剂层即可,作为其以外的构成,包括以往公知的构成在内能够没有特别限制地采用。

[0234] 正极合剂层通常由正极材料、导电助剂、粘合剂构成。所述锂离子二次电池中的正极能够采用通常的锂离子二次电池中的一般结构(general configuration)。

[0235] 作为正极材料,只要是能够可逆地进行电化性的锂嵌入和脱嵌、且这些反应的

标准氧化还原电位与负极反应的标准氧化还原电位相比充分高的材料,就没有特别限制。能够优选地使用例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_2$ 、碳被覆的 LiFePO_4 、或它们的混合物。

[0236] 作为导电助剂、粘合剂、浆料制备用的溶剂,可使用在负极的项目中列举的物质。作为集电极,可优选地使用铝箔。

[0237] 用于锂离子电池中的非水系电解液以及非水系聚合物电解质,能够使用作为锂离子二次电池的电解液公知的物质。例如,使用将 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等锂盐溶解于以下的溶剂、聚合物中而得到的物质。作为溶剂,可列举碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、乙腈、丙腈、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、 γ -丁内酯等的非水系溶剂;含有聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯以及聚甲基丙烯酸甲酯等的凝胶状聚合物;具有环氧乙烷键的聚合物等。

[0238] 另外,也可以在所述非水系电解液中少量添加在锂离子电池的电解液中一般使用的添加剂。作为该物质,可列举例如碳酸亚乙烯酯(VC)、联苯、丙磺酸内酯(propanesultone:PS)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、乙烯磺内酯(ethylene sultone:ES)等。可优选地列举VC以及FEC。作为添加量,相对于所述非水电解液100质量%,优选为0.01~20质量%。

[0239] 作为隔板,能够从在一般的锂离子二次电池中能够使用的隔板中也包括其组合在内地自由选择,可列举聚乙烯或聚丙烯制的微多孔膜等。另外,也能够使用将 SiO_2 、 Al_2O_3 等的粒子作为填料混合到这样的隔板中而得到的隔板、使其附着在表面而得到的隔板。

[0240] 作为电池壳体,只要能够容纳正极、负极、隔板和电解液,就没有特别限制。除了通常市售的电池包、18650型的圆柱型电池、硬币型电池等的在行业中被标准化了的电池壳体以外,能够自由设计并使用由铝包装材料封装了的形态的电池壳体等。

[0241] 各电极能够在层叠后进行封装来使用。另外,能够将单电池串联地连接来作为电池组或模块使用。

[0242] 本发明涉及的锂离子二次电池能够用于智能手机、平板电脑、移动信息终端等电子设备的电源;电动工具、除尘器、电动自行车、无人机、电动汽车等的电动机的电源;通过燃料电池、太阳能发电、风力发电等获得的电力的储存等。

[0243] 实施例

[0244] 以下列举实施例和比较例来具体说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。材料物性的测定和电池特性的评价如下进行。

[0245] [1]材料特性的评价

[0246] [1-1] D_{V10} 、 D_{V50} 、 D_{V90} (粒度分布测定)

[0247] 将极小型刮勺1勺量的样品、以及非离子表面活性剂(SARAYA株式会社制,椰油高性能洗涤剂)原液(32质量%)的100倍稀释液2滴添加到15mL的水中,使其超声波分散3分钟。将该分散液投入セイシン企业公司制的激光衍射式粒度分布测定器(LMS-2000e)中,测定体积基准累积粒度分布,确定了10%粒径 D_{V10} 、50%粒径 D_{V50} 、90%粒径 D_{V90} 。

[0248] [1-2]BET比表面积、细孔容积(氮吸附试验)

[0249] 作为测定装置,使用カンタククローム(Quantachrome)公司制的NOVA(注册商标)4200e,将样品放入样品室(9mm×135mm)中以使得样品的总表面积成为2~60m²,在300℃、真空条件下干燥1小时后,测定样品重量,进行了测定。测定用的气体使用了氮气。

[0250] 测定时的设定最低相对压力为0.005,设定最高相对压力设为0.995。碳材料以及复合体粒子的BET比表面积采用BET多点法根据相对压力0.005附近至小于0.08的吸附等温线数据算出。复合体粒子的BET比表面积采用BET多点法根据相对压力0.1附近、0.2附近和0.3附近这3点的吸附等温线数据算出。累计细孔总容积 V_{200} 根据相对压力0.99前后2点的吸附等温线数据,通过线性近似算出在相对压力0.99(BJH法中的细孔直径200nm)下的吸附量而求出。另外,将采用BJH法求出的对于细孔直径为3nm以上且200nm以下的细孔的累计细孔容积作为 V_{3-200} 。此时,将氮液体密度设为 $0.808(\text{g}/\text{cm}^3)$,将氮的在标准状态下的1mol的体积设为22.4133L,将氮的原子量设为14.0067来进行了计算。

[0251] 另外,算出了 V_{3-200} 相对于 V_{200} 的比率 V_{3-200}/V_{200} 。

[0252] [1-3]氧含有率

[0253] 将20mg样品称量到镍囊中,利用氧氮分析装置EMGA(注册商标)-920(株式会社堀场制作所公司制),以质量%为单位算出复合体粒子中的氧含有率。

[0254] [1-4]硅和金属等的元素含有率(ICP-AES分析)

[0255] 将10mg试样称量到铂坩埚中,添加碳酸钾钠和硼酸,利用气体燃烧器进行熔融处理后,在超纯水中加热浸解,在冷却后,添加30质量%过氧化氢水溶液、柠檬酸水溶液、硫酸,使熔融物完全溶解。将溶解液洗入PTFE制量瓶中,添加Yb、Cd、Ga标准液后定容为250mL。利用ICP-AES Agilent5110(Agilent technology)定量分析了定容后的溶液。以 $n=2$ 实施测定,采用其平均值。

[0256] [1-5]金属氧化物的鉴定(粉末X射线衍射测定(粉末XRD))

[0257] 将样品填充到玻璃制试样板(窗部长×宽:18mm×20mm、深度:0.2mm),使用以下方法进行了测定。

[0258] XRD装置:株式会社リガク制SmartLab(注册商标)

[0259] X射线源:Cu-K α 射线

[0260] K β 射线除去方法:Ni滤波器

[0261] X射线输出:45kV、200mA

[0262] 测定范围:10.0°~80.0°。

[0263] 扫描速度:10.0°/min

[0264] 对于所得到的XRD谱图,使用解析软件(PDXL2,株式会社リガク制)进行背景除去、K α_2 成分的除去,并进行平滑化后,进行轮廓拟合(profile fitting),进行金属氧化物的鉴定,求出峰位置、强度和半值宽度。再者,Si的(111)面为 $2\theta=28^\circ$ 附近的衍射峰,SiC的(111)面为 $2\theta=35^\circ$ 附近的衍射峰。

[0265] [1-6]利用SEM进行的图像分析

[0266] 从充分混合的复合体粒子的粉末中用小型抹刀取样,将样品担载在碳带上,在观察粒子的情况下,原样地实施观察。在观察截面的情况下,将样品包埋在树脂中,对其进行研磨,使用日本电子株式会社制的クロスセクションポリッシャ(注册商标)进行截面加工,观察这样加工出的样品。使用以下的方法进行了观察、测定和解析。

[0267] SEM:扫描型电子显微镜装置:Regulus(注册商标)8220(株式会社日立ハイテク制)

[0268] 加速电压:1~3kV

[0269] 焦距:1.5~3.0mm

[0270] 观察模式:SE+BSE(U)(表面观察)、LA100(U)(截面观察)

[0271] 观察倍率:10000~100000倍(能够明确地确认作为目标的对象的倍率)

[0272] (从复合体粒子的最表面位置到金属氧化物粒子的末端的距离的平均值(L1))

[0273] 如图1所示,采用上述的方法,测量复合体粒子的切线和与其平行且在存在于复合体粒子内部的金属氧化物粒子(更白的部分)的末端相切的切线之间的距离,将其最小值作为L。测量值根据比例尺(scale bar)的缩尺来算出。将观察到金属氧化物粒子的任意选择的100个视场的平均值作为从复合体粒子的最表面位置到金属氧化物粒子的末端的距离的平均值(L1)。但是,在1个视场中观察到多个金属氧化物粒子的情况下,采用最大的值作为1个视场的L1。另外,同一粒子设为在1个视场内被测量。而且,在金属氧化物粒子存在于距观察的复合体粒子截面的重心为圆换算直径的5%的距离的范围内的情况下,上述距离被定为粒子截面直径一半的值。在此,复合体粒子的截面SEM像中的“截面直径”是指通过复合体粒子的截面SEM观察而得到的独立的粒子的截面的直径,例如是使用ImageJ等图像解析软件根据该粒子的截面面积计算出的当量圆直径。

[0274] (金属氧化物粒子的直径 D_{S50})

[0275] 如图2所示,将得到的截面SEM像以使得仅金属氧化物粒子以白色提取的方式进行二值化,在视场内全部分别求出各个白色的连续的单个区域的面积S。对于能观察到金属氧化物粒子的任意选择的100个视场进行同样的操作,如图3所示那样算出各面积的累计频率,求出在累计频率50%下的圆换算直径($(S/\pi)^{1/2}$)。

[0276] 具体的方法如下。将取得的SEM像在Photoshop(Adobe制)中打开,选择“图像/模式/解析”,选择测量日志的“设定测量刻度尺/自定义”,输入SEM像的比例尺的值和当时的像素长度。接下来,选择SEM像的带部分以外的部分,实施“图像/剪切”。然后,选择“滤镜/模糊/模糊(高斯)”,将半径(R)设为1.0像素(pixel)。进而,选择“图像/色调校正/二灰度化”,调整阈值以使得仅金属氧化物以白色提取。在使用SEM的自动对比度进行拍摄的情况下,将170左右作为标准。接着,选择“自动选择工具”,容许值设为1,取消了抗锯齿(Anti-Alias)和相邻的检查。在该状态下,点击白色区域,并自动选择所有的各个连续的单个区域。在该状态下选择测量日志的“记录测量值”,在视场内分别算出所有的白色区域的面积,并进行输出。

[0277] 但是,基于SEM像的二值化的所述直径的算出也可以使用其他软件,另外,也可以根据组成分析图像等求出。

[0278] (孔的直径的平均值 $D_{A,S}$)

[0279] 如图5所示,以仅孔以黑色提取的方式对图4所示的复合体粒子表面的SEM像进行二值化,在视场内全部分别求出各个黑色的连续的单个区域的面积S。对于能观察到金属氧化物粒子的任意选择的100个视场进行同样的操作,如图3所示那样算出各面积的累计频率,求出在累计频率50%下的圆换算直径($(S/\pi)^{1/2}$)。具体的方法与金属氧化物的直径的算出方法相同,但二值化的阈值在使用SEM的自动对比度进行拍摄的情况下将90左右作为标准。金属氧化物粒子的直径的平均值和孔的直径的平均值取得相近的值,但是由于根据截面SEM像算出金属氧化物粒子的直径的平均值,另外,有时孔彼此相连、或在硅析出时孔变小,因此不完全一致。而且,由于在氮吸附等温曲线中由BJH法求出的细孔直径比实际的孔

径小,因此从SEM像观察到的孔的直径的平均值与根据氮吸附等温曲线求出的细孔直径未必一致。

[0280] (表面的孔的面积比例的平均值)

[0281] 表面的孔的面积比例的平均值,通过根据在求取孔的直径时进行的SEM的二值化像算出黑色区域的面积相对于观测区域的面积的比例来求出。调整倍率以使得仅粒子处于视场内,对于任意选择的100个视场进行同样的操作,算出平均值。

[0282] (孔径为10nm以上的孔的从最表面位置起算的深度的平均值(L2))

[0283] 与求取从复合体粒子的最表面位置到金属氧化物粒子的末端的距离时同样地,测量复合体粒子的切线和与其平行且与孔径为10nm以上的孔的顶端(尖端)相切的线的距离,求出其最小值L。测量值根据比例尺的缩尺来算出。采用了能观察到孔径为10nm以上的细孔的任意选择的100个视场的平均值。但是,在1个视场中观察到多个孔径为10nm以上的孔的情况下,采用最大的值作为1个视场的代表值。另外,同一粒子设为在1个视场被测量。在此,孔径采用连续的孔的开口的大小中最大的值。另外,在孔的最深部存在金属氧化物粒子的情况下,所述深度设为从复合体粒子的最表面位置到金属氧化物粒子的末端的距离。所述深度和从粒子的最表面位置到金属氧化物粒子的末端的距离在原理上大致相等,在将从粒子的最表面位置到金属氧化物粒子的末端的距离的平均值记为(L1),将从粒子的最表面位置到孔径为10nm以上的孔的最深部的距离的平均值记为(L2)时,(L1)/(L2)取得接近于1的值。但是,在碳材料内部从最初就具有空隙的情况下,(L1)/(L2)变小。而且,该值越小,表示基于金属氧化物粒子的作用以外的(即,在孔的最深部不存在金属氧化物的)孔径为10nm以上的孔存在得越多,这导致循环特性的降低。

[0284] [1-7]拉曼 I_{Si}/I_G 、R值(I_D/I_G)

[0285] 在以下的条件下进行测定。

[0286] 显微拉曼光谱测定装置:株式会社堀场制LabRAM(注册商标)HR Evolution

[0287] 激发波长:532nm

[0288] 曝光时间:10秒

[0289] 累计次数:2次

[0290] 衍射光栅:300线/mm(600nm)

[0291] 测定样品:使用抹刀将复合体粒子放置在玻璃铺片上,使粉体变得均匀。使其比下述的测定范围宽广。

[0292] 测定范围:长80 μm ×宽100 μm ,在测定范围内仅铺满复合体粒子。

[0293] 点数:以纵进给17.8 μm 、横进给22.2 μm 处实施100点的测定,取得将它们平均化了的光谱,实施以下的解析。

[0294] 观察拉曼光谱中的450~495 cm^{-1} 的峰。将该峰的强度记为 I_{Si} ,将其与1580 cm^{-1} 附近的峰强度(I_G)的比记为(I_{Si}/I_G)。将拉曼光谱中的1350 cm^{-1} 附近的峰强度(I_D)与1580 cm^{-1} 附近的峰强度(I_G)之比作为R值(I_D/I_G)。将从基线到峰顶的高度作为强度。

[0295] [1-8]X射线光电子能谱法(XPS:X-ray Photoelectron Spectroscopy)

[0296] 使用小型抹刀将样品放置在粘贴于Si基板上的双面胶带的粘合面上,以基底的双面胶带不露出的方式均匀地铺展开,使用小型抹刀轻轻地按压,以使得测定面在某种程度上变得平坦。使样品铺展的范围比测定范围(约100 μm Φ)宽广。这是为了在测定范围内仅铺

满复合体粒子。使用以下的方法对该样品进行测定。

[0297] [测定装置]

[0298] 装置:PHIQuanteraII(アルバックファイ公司制)

[0299] X射线源:Al单色(25W、15kV)

[0300] 分析范围:Φ100μm

[0301] 电子、离子中和枪:0N

[0302] 光电子检测角度:45度

[0303] 窄扫描(Narrow scan)

[0304] 通能(Pass Energy):55eV;步长(Step):0.2eV;停留时间(Dwell):20ms

[0305] 扫掠(Sweep)数:0(25次);C、Si(50次)

[0306] [解析方法]

[0307] [能量校正]

[0308] 对于窄谱进行校正以使得碳的1s的峰成为284.6eV。

[0309] [C、O、Si原子数比 A_C 、 A_O 、 A_{Si}]

[0310] 算出C、O、Si的窄谱的面积比作为原子数比。C、O和Si的原子数比 A_C 、 A_O 、 A_{Si} 的合计设为1.00。

[0311] [Si种状态比率 B_{SiO_2} 、 B_{SiO} 、 B_{Si}]

[0312] 对于Si的2p窄谱,使用以下的方法进行峰拟合,算出Si种的状态比率 B_{SiO_2} 、 B_{SiO} 、 B_{Si} 。

[0313] (化学位移)Si 0价=99eV, Si 2价=101eV, Si 4价=103eV

[0314] (峰拟合方法)使用解析软件自动调整半值宽度和峰顶以使得峰拟合结果和测定结果的残差最小。再者,关于峰顶的调整,宽度3个分量均以±0.5eV的宽度进行。解析软件使用了上述测定装置附带的软件。

[0315] •背景的减除方法:Shirley法

[0316] •函数:高斯-洛伦兹(Gauss-Lorentz)

[0317] Si 0价意味着所谓的单质Si。Si 2价意味着SiO。Si 4价意味着SiO₂。Si的1价和3价,强度小,因此峰拟合的精度反而变低,因此将其除外。虽然在Si 2价中一般也包括碳化硅,但是由于当观看C1s窄谱的峰形状时,未观测到参与来源于碳化硅的282.5~283.0eV的化学位移的峰形状的扰动(肩峰、拖尾等),因此认为碳化硅的存在量为检出下限以下。因此认为Si 2价的峰仅意味着SiO。

[0318] [1-9]疏水性

[0319] 向20mL的玻璃制的样品瓶(瓶体直径×高度:Φ28mm×61mm)中投入温度与室温相同的纯水直到约1cm的深度。在药包纸上测取0.05g的复合体粒子,将复合体粒子缓慢地投入到所述样品瓶中。此时,复合体粒子的投入高度设为距水面为0.5~3.0cm。投入后,样品瓶原样地静置,观察复合体粒子的向水中的浸渗行为。以目视进行确认,将即使静置5分钟也未到达样品瓶的瓶底的复合体粒子判断为疏水性。将在相同的条件下在5分钟以内到达样品瓶的瓶底的复合体粒子判断为亲水性。

[0320] [2]容量、初次库仑效率的评价

[0321] [2-1]负极片的制作

[0322] 使用苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR) 和羧甲基纤维素 (CMC) 作为粘合剂。

[0323] 具体而言,得到分散有固体成分为40质量%的SBR的SBR水分散液、和溶解有CMC粉末的2质量%的CMC水溶液。

[0324] 作为混合导电助剂,制备了将炭黑 (SUPER C 45 (注册商标), イメリス・グラファイト&カーボン公司制) 和单壁碳纳米管 (WPB-030, OCSiAl公司制) 以5:1的质量比混合而得到的物质。

[0325] 以成为复合体粒子96.4质量份、混合导电助剂0.6质量份、CMC固体成分1.5质量份的方式混合CMC水溶液和SBR水分散液,以使得SBR固体成分成为1.5质量份,向其中加入适量的用于调整粘度的水,使用自转-公转混合机 (株式会社シンキー制) 进行混炼,得到负极合剂层形成用浆料。浆料浓度为45~55质量%。

[0326] 使用间隙 (gap) 为75 μm 的刮刀在作为集电箔的厚度20 μm 的铜箔上均匀地涂布所述负极合剂层形成用浆料,使用热板进行干燥后,使其在70 $^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥12小时,从而在集电箔上形成了负极合剂层。将其称为负极片 (由负极合剂层和集电箔构成的片)。单位面积质量约为3mg/cm²。

[0327] 从所述负极片冲裁为16mm Φ 的形状,利用单轴压机进行加压成形,将负极合剂层密度调整成为1.2g/cm³,得到负极。

[0328] 负极的电极密度 (负极密度) 如以下那样计算。测定使用上述的方法得到的负极的质量和厚度,从其减去预先另行测定的冲裁为16mm Φ 的集电箔的质量和厚度,来求出负极合剂层的质量和厚度,根据其值计算出电极密度 (负极密度)。

[0329] [2-2] 硬币电池 (锂对极电池) 的制作

[0330] 在聚丙烯制的绝缘垫圈 (gasket) (内径约18mm) 内,用所述的负极和冲裁为17.5mm Φ 的厚度为1.7mm的金属锂箔夹着含浸有电解液的隔板 (聚丙烯制微孔膜) 来层叠。此时,使负极的负极合剂层的面隔着隔板而与金属锂箔对向。将其设置在2320硬币型小室中,用敛缝机 (caulking machine) 进行封止,来作为试验用电池 (锂对极电池)。

[0331] 锂对极电池中的电解液,使用了使1质量份的碳酸亚乙烯酯 (VC) 溶解于100质量份的溶剂中,进而使电解质六氟磷酸锂 (LiPF_6) 以其成为1.2mol/L的浓度的方式溶解于其中而得到的液体,所述溶剂是将碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯以体积比为3:5:2的比例混合而得到的。

[0332] [2-3] 初次充电比容量、初次放电比容量

[0333] 使用锂对极电池进行试验。从OCV (开路电压: Open Circuit Voltage) 以相当于0.01C的电流值进行恒流 (恒定电流: CC) 充电,直到0.005V为止。在到达了0.005V的时间点,切换成恒压 (恒定电压: CV) 充电。截止 (cutoff) 条件设为电流值衰减到相当于0.005C的时间点。将此时的比容量作为初次充电比容量。接着,上限电压设为1.5V,以相当于0.01C的电流值进行恒流放电。将此时的比容量作为初次放电比容量。

[0334] 试验在设定为25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽内进行。此时,比容量是容量除以负极活性物质的质量而得到的值。另外,在本试验中,“相当于1C的电流值”是指能够将根据负极所含有的负极活性物质的Si和非晶质碳的质量、以及理论比容量 (分别为4200mAh/g和200mAh/g) 估算出的负极的容量用1小时放电完的电流的大小。

[0335] [2-4] Si换算初次放电比容量

[0336] 当将复合体粒子中所含的氧、硅、金属元素的含有率的合计的(wt%)分别记为 W_o 、 W_{Si} 、 W_a 时, Si换算初次放电比容量用以下的式(2)求出。

[0337] $Si\text{换算初次放电比容量} = 100 \times \{ \text{初次放电比容量} - (100 - W_o - W_{Si} - W_a) \times 2 \} / W_{Si}$ (2)

[0338] $(100 - W_o - W_{Si} - W_a)$ 是复合体粒子中所含有的碳的含有率, 将该碳具有的放电比容量设为200mAh/g, 将其从复合体粒子的初次放电比容量中减去而得到的比容量除以硅含有率从而求出。

[0339] [2-5]初次库仑效率

[0340] 将用百分率表示初次放电比容量除以初次充电比容量而得到的值的数值、即(初次放电比容量)/(初次充电比容量) $\times 100$ 作为初次库仑效率(%)。

[0341] [3]100次循环容量维持率、1C倍率放电容量维持率

[0342] [3-1]电池的制作

[0343] [3-1-1]负极制作

[0344] 使用辊压机将在[2-1]中得到的由负极合剂层和集电箔构成的片调整成负极合剂层密度成为 $1.2 \sim 1.3\text{g/cm}^3$, 以使得合剂层涂布部的面积成为 21.84cm^2 ($4.2\text{cm} \times 5.2\text{cm}$)、合剂层未涂布部(=极耳部)成为 1.5cm^2 ($1.0\text{cm} \times 1.5\text{cm}$)的方式进行冲裁, 得到负极。

[0345] [3-1-2]正极制作

[0346] 一边添加95g的 $\text{LiNi}_{3/5}\text{Mn}_{1/5}\text{Co}_{1/5}\text{O}_2$ ($D_{V50}: 11\mu\text{m}$)、3g的作为导电助剂的炭黑(イメリス・グラファイト&カーボン公司制, SUPER-C65)、2g的作为粘合剂的聚偏二氟乙烯(PVdF)、和适量的N-甲基-吡咯烷酮, 一边进行搅拌混合, 来制作了浆料状的分散液。

[0347] 使用辊涂机在厚度为 $20\mu\text{m}$ 的铝箔上以使得厚度变得均匀的方式涂布该分散液, 干燥后, 进行辊压, 以使得合剂层涂布部的面积成为 20.00cm^2 ($4.0\text{cm} \times 5.0\text{cm}$)、合剂层未涂布部(=极耳部)成为 1.5cm^2 ($1.0\text{cm} \times 1.5\text{cm}$)的方式进行冲裁, 得到正极。

[0348] [3-1-3]二极电池的制作

[0349] 对于所述负极、正极, 分别在Al箔上安装Al极耳, 在Cu箔上安装Ni极耳。使它们隔着聚丙烯制薄膜微孔膜而对向地层叠, 利用铝层压板(aluminum lamination)进行封装, 注入在[2-2]中记载的电解液后, 通过热熔合来将开口部封止, 从而制作出电池。

[0350] [3-2]基准容量的测定

[0351] 在 25°C 的恒温槽内, 将电池设为上限电压4.2V、截止电流值2.5mA, 通过CC、CV模式以0.1C进行充电, 通过CC模式以下限电压2.7V进行0.1C放电。反复进行共计4次的所述操作, 将第4次的放电容量作为二极电池的基准容量(a)。

[0352] [3-3]100次循环容量维持率

[0353] 使用在[3-2]中求出了基准容量的二极电池进行试验。关于充电, 将上限电压设为4.2V, 以0.2C从0CV进行CC模式充电之后, 在CV模式下, 截止值设为0.05C来进行充电。

[0354] 关于放电, 将下限电压设为2.8V, 在CC模式下进行0.2C的放电。

[0355] 将该充放电操作作为1次循环, 在 25°C 的恒温槽中反复进行100次循环的充放电, 将第500次的放电容量作为循环放电容量(b)。将用百分率表示在上述条件下测定出的循环放电容量(b)/二极电池的基准容量(a)的值、即 $100 \times (b)/(a)$ 作为循环容量维持率。

[0356] [3-4]1C倍率放电容量维持率

[0357] 使用在[3-2]中求出了基准容量的二极电池进行试验。关于充电, 将上限电压设为

4.2V,以0.2C从0CV进行CC模式充电之后,在CV模式下,截止值设为0.05C来进行充电。

[0358] 关于放电,将下限电压设为2.8V,在CC模式下进行1.0C的放电,将此时的放电容量作为1C倍率放电容量(c)。

[0359] 将用百分率表示在上述条件下测定出的1C倍率放电容量(c)/二极电池的基准容量(a)的值、即 $100 \times (c)/(a)$ 作为1C倍率放电容量维持率。

[0360] [实施例1~24、比较例1~6]

[0361] 采用包含在上述[3]复合体粒子的制造方法中记载的工序(1)、(2)、(3)的制造方法来制造了复合体粒子。

[0362] 将作为原料碳的球状酚醛树脂的碳化物、或石墨的BET比表面积以及粒度分布(D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90})、金属氧化物前驱体的被覆条件示于表1,将活化条件和活化后的物性示于表2-1~2-3(以下,将它们总称为“表2”),将硅析出条件和复合体粒子的物性示于表3-1~表3-3(以下将它们总称为“表3”),将电池评价结果示于表4。

[0363] 向滚动流动涂敷装置(MP-01_mini,株式会社パウレック制)中投入包含金属氧化物前驱体的溶液,进行干式混合直至将溶液完全喷完。

[0364] (滚动流动涂敷装置的运行条件)

[0365] • 转子:标准

[0366] • 过滤器:FPM

[0367] • 网:800M

[0368] • 喷嘴形式:NPX—II

[0369] • 喷嘴口径:1.2mm

[0370] • 喷嘴位置:切线

[0371] • 喷嘴数:1

[0372] • 转子旋转速度:400rpm

[0373] • 喷雾气压:0.17(MPa)

[0374] • 清扫压力:0.2(MPa)

[0375] • 过滤器清扫时间/间隔:4.0/0.3(s/s)

[0376] • 供气风量: $0.2\text{m}^3/\text{min}$

[0377] • 供气温度:记载于表1中

[0378] • 气氛: N_2

[0379] • 喷雾速度:2.0g/min

[0380] 活化条件

[0381] 升温:

[0382] • 气氛: N_2

[0383] • 速度:150℃/小时

[0384] 活化:

[0385] • 气氛: CO_2

[0386] • 温度:记载于表2中

[0387] • 保持时间:记载于表2中降温:

[0388] • 气氛: N_2

- [0389] • 速度:150℃/小时
- [0390] 硅析出条件
- [0391] 预干燥:
- [0392] • 气氛:真空
- [0393] • 温度:110℃
- [0394] • 保持时间:3小时
- [0395] 升温:
- [0396] • 气氛:Ar
- [0397] • 速度:150℃/小时
- [0398] 硅析出条件
- [0399] • 气氛: SiH_4 (浓度100%) • 温度:400℃
- [0400] • 压力:760托
- [0401] • 处理时间:记载于表3中降温:
- [0402] • 气氛:Ar
- [0403] • 速度:150℃/小时
- [0404] 表面氧化
- [0405] • 气氛: Ar/O_2 (95/5vol %) • 温度:30℃
- [0406] • 时间:1小时

[0407]

表1

	原料碳	原料碳物性				前驱体溶液				碳材料/ 前驱体溶液 [重量比]	滚动床 运转条件 供气		
		比表 面积	粒度分布			金属氧化物前驱体1		金属氧化物前驱体2				溶剂	
			BET [m ² /g]	D _{V10} [μm]	D _{V50} [μm]	D _{V90} [μm]	种类	比例 [质量%]	种类				比例 [质量%]
										温度 [℃]			
实施例1	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	80	
实施例2	球状非晶质碳B	0.7	7.3	18.1	24.1	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	80	
实施例3	球状非晶质碳C	3.2	0.7	1.4	6.6	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	80	
实施例4	球状非晶质碳G	0.4	10.2	22.1	29.6	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	80	
实施例5	球状非晶质碳H	8.7	0.3	0.6	3.2	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	80	
实施例6	球状非晶质碳I	0.5	9.6	18.1	32.7	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	80	
实施例7	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	三异丙醇钪(III)	15.0	-	-	脱水甲苯	85.0	4.7	120
实施例8	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	三异丙醇铝(III)	15.0	-	-	脱水甲苯	85.0	4.0	120
实施例9	球状非晶质碳D	2.1	2.6	4.5	6.4	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	4.2	80
实施例10	球状非晶质碳E	1.0	2.9	4.8	7.3	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	4.2	80
实施例11	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	4.2	80
实施例12	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	三异丙醇氧钒(V)	15.0	-	-	脱水乙烷	85.0	0.9	80
实施例13	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	三异丙醇钪(III)	5.0	-	-	脱水甲苯	95.0	1.8	120
实施例14	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	1.7	三异丙醇钪(III)	3.3	脱水乙醇	95.0	1.7	80
实施例15	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	13.1	乙醇锂	1.9	脱水乙醇	85.0	5.0	80
实施例16	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	28.0	80
实施例17	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	三异丙醇钪(III)	15.0	-	-	脱水甲苯	85.0	4.7	120
实施例18	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	56.0	80
实施例19	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	1.0	乙醇锂	14.0	脱水乙醇	85.0	1.7	80
实施例20	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	五乙醇钨(V)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	5.7	80
实施例21	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	五乙醇钨(V)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	10.0	80
实施例22	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	五乙醇钨(V)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	6.0	80
实施例23	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	五乙醇钨(V)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	2.3	80
实施例24	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	4.2	80
比较例1	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例2	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	三异丙醇钪(III)	5.0	-	-	脱水甲苯	95.0	1.8	120
比较例3	球状非晶质碳A	1.6	3.3	4.7	6.5	三异丙醇铝(III)	15.0	-	-	脱水甲苯	85.0	4.0	120
比较例4	球状非晶质碳F	1311	0.6	2.1	9.7	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	4.2	80
比较例5	球状石墨	1.0	9.6	16.1	25.8	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	4.2	80
比较例6	硅碳复合粒子	1.8	3.3	4.7	6.5	四异丙醇钛(IV)	15.0	-	-	脱水乙醇	85.0	4.2	80

[0408]

表 2-1

	温度	时间	收效率	BET 比表面积	细孔容积		元素含有率			
					累计细孔 容积 V ₂₀₀	细孔直径 3nm 以上 且 200nm 以下的 细孔的累计细孔 容积 V ₃₋₂₀₀	O		元素 1	
							含有率	种类	含有率	种类
	[℃]	[h]	[%]	[m ² /g]	cm ³ /g	数值	质量 %	-	质量 %	-
实施例 1	950	6.5	42.4	2066	1.05	0.084	8	Ti	1.4	-
实施例 2	950	6.5	44.1	2034	1.04	0.082	8	Ti	1.4	-
实施例 3	950	6.5	41.2	2099	1.06	0.086	8	Ti	1.5	-
实施例 4	950	6.5	46.1	1989	1.01	0.079	8	Ti	1.3	-
实施例 5	950	6.5	40.7	2102	1.07	0.089	8	Ti	1.5	-
实施例 6	950	6.5	43.8	2015	1.02	0.080	8	Ti	1.4	-
实施例 7	950	3.0	16.7	1509	0.81	0.258	32	Ce	8.2	-
实施例 8	1000	4.5	44.9	2029	1.03	0.021	2	Al	1.1	-
实施例 9	950	6.5	42.1	2109	1.10	0.084	8	Ti	1.4	-
实施例 10	950	6.5	41.3	1987	0.97	0.081	8	Ti	1.5	-
实施例 11	880	10.5	30.1	2307	1.32	0.088	7	Ti	2.0	-
实施例 12	950	6.5	29.9	2221	1.41	0.298	21	V	10.7	-
实施例 13	950	6.5	30.2	1899	1.17	0.256	22	Y	3.1	-
实施例 14	950	6.5	34.2	2011	1.09	0.176	16	Ti	0.5	Y
实施例 15	950	5.5	23.1	2233	1.23	0.304	25	Ti	1.9	Li
实施例 16	950	6.5	44.8	2037	1.03	0.024	2	Ti	0.2	-
实施例 17	1050	1.5	9.5	1415	0.75	0.278	37	Ce	14.4	-
实施例 18	950	6.5	45.5	2025	1.02	0.019	2	Ti	0.1	-
实施例 19	950	3.0	11.2	1759	0.96	0.086	9	Ti	0.5	Li
实施例 20	950	6.5	42.1	2018	1.02	0.085	8	Nb	1.8	-
实施例 21	950	5.0	25.1	1945	1.27	0.133	10	W	2.7	-
实施例 22	880	10.5	15.3	1801	0.98	0.369	38	Mo	4.8	-
实施例 23	950	6.5	41.3	2017	1.03	0.089	9	Nb	4.5	-
实施例 24	950	6.5	42.4	2066	1.05	0.084	8	Ti	1.4	-
比较例 1	950	6.5	45.7	2023	1.02	0.012	1	-	-	-
比较例 2	950	6.5	30.2	1899	1.17	0.256	22	-	-	-
比较例 3	900	8.5	43.2	1989	1.01	0.010	1	Al	1.1	-
比较例 4	950	3.5	72.0	1801	0.97	0.257	26	Ti	0.8	-
比较例 5	950	6.5	50.2	24.3	0.12	0.109	91	Ti	1.2	-
比较例 6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0409]

表 2-2

XRD (结晶性含有物)														
含有物1				含有物2				含有物3				含有物4		
鉴定	2θ	微晶尺寸	鉴定	2θ	微晶尺寸	鉴定	2θ	微晶尺寸	鉴定	2θ	微晶尺寸	鉴定	2θ	微晶尺寸
-	度	nm	-	度	nm	-	度	nm	-	度	nm	-	度	nm
实施例1	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例2	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例3	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例4	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例5	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例6	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例7	CeO ₂	28.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例8	Al ₂ O ₃	25.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例9	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例10	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例11	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例12	V ₂ O ₅	20.0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例13	Y ₂ O ₃	29.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例14	Y ₂ TiO ₅	29.5	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	Y ₂ O ₃	29.1	15	-	-	-
实施例15	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	18.2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例16	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例17	CeO ₂	28.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例18	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例19	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	18.2	Li ₂ CO ₃	30.9	6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例20	Nb ₂ O ₅	22.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例21	WO ₃	23.1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例22	MoO ₃	23.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例23	Nb ₂ O ₅	22.6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例24	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例2	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例4	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例5	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例6	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

[0410]

表 2-3

	图像解析				
	从芯材表面到金属氧化物末端的距离	氧化物的直径 (基于面积的圆换算)	孔的直径 (基于面积的圆换算)	表面的孔的比例	孔的从表面起算的深度
	数平均值 (L1)	面积频率 50% 值 D _{SSO}	面积频率 50% 值 D _{AS}	50 个视场平均值	平均值 (L2)
	nm	nm	nm	%	nm
实施例 1	220	33	42	42	230
实施例 2	221	35	45	49	233
实施例 3	213	34	42	29	221
实施例 4	221	35	45	49	233
实施例 5	213	34	42	29	221
实施例 6	221	35	44	47	233
实施例 7	899	21	23	55	896
实施例 8	17	12	14	41	21
实施例 9	252	33	42	46	249
实施例 10	207	33	41	39	219
实施例 11	351	27	34	46	377
实施例 12	764	49	51	61	766
实施例 13	649	49	52	60	651
实施例 14	448	42	46	47	451
实施例 15	865	31	34	65	876
实施例 16	210	33	39	9	212
实施例 17	975	45	51	78	1052
实施例 18	192	30	31	5	194
实施例 19	956	8	9	69	967
实施例 20	200	108	121	32	202
实施例 21	776	13	14	34	787
实施例 22	922	687	701	62	913
实施例 23	219	121	144	42	212
实施例 24	220	33	42	42	230
比较例 1	—	—	—	—	—
比较例 2	—	—	52	60	651
比较例 3	—	—	—	—	—
比较例 4	108	33	32	68	1050(粒子半径)
比较例 5	—	—	—	—	—
比较例 6	—	—	—	—	—

[0411]

表 3-1

	处理 时间	收 获 率	BET 比表面积	细孔容积		粒度分布			拉曼		元素含有率					
											O	Si	元素1		元素2	
	min	%	[m ² /g]	累计细孔 容积V ₂₀₀	数值	V ₃₋₂₀₀ /V ₂₀₀	D _{V10} [μm]	D _{V50} [μm]	D _{V90} [μm]	I _S /I _G	I _D /I _G	含有率 质量%	种类	含有率 质量%	种类	含有率 质量%
实施例1	206	222	5.1	0.027	0.024	86	3.3	4.7	6.5	0.43	1.17	2.5	Ti	0.63	-	-
实施例2	203	220	4.3	0.027	0.023	85	7.3	18.1	24.1	0.44	1.16	2.3	Ti	0.64	-	-
实施例3	209	224	6.5	0.028	0.024	86	0.7	1.4	6.6	0.42	1.18	3.0	Ti	0.67	-	-
实施例4	192	214	4.0	0.026	0.022	85	10.2	22.1	29.6	0.44	1.16	2.1	Ti	0.61	-	-
实施例5	213	226	11.0	0.029	0.025	86	0.3	0.6	3.2	0.43	1.19	4.5	Ti	0.66	-	-
实施例6	206	222	4.1	0.026	0.022	85	9.6	18.1	32.7	0.43	1.16	2.2	Ti	0.63	-	-
实施例7	105	162	17.2	0.121	0.116	96	3.3	4.7	6.5	0.34	1.21	7.5	Ce	5.06	-	-
实施例8	199	218	2.2	0.006	0.004	75	3.3	4.7	6.5	0.29	1.15	1.6	Al	0.50	-	-
实施例9	206	222	5.5	0.027	0.024	86	2.6	4.5	6.4	0.42	1.28	2.7	Ti	0.63	-	-
实施例10	209	224	4.5	0.027	0.023	85	2.9	4.8	7.3	0.42	1.01	2.3	Ti	0.67	-	-
实施例11	253	250	6.0	0.033	0.030	90	3.3	4.7	6.5	0.39	1.16	2.9	Ti	0.80	-	-
实施例12	209	224	17.1	0.126	0.119	94	3.3	4.7	6.5	0.45	1.21	9.8	V	4.78	-	-
实施例13	199	218	13.6	0.098	0.092	94	3.3	4.7	6.5	0.45	1.20	5.3	Y	1.42	-	-
实施例14	203	220	8.8	0.059	0.055	92	3.3	4.7	6.5	0.44	1.18	3.7	Ti	0.23	Y	0.82
实施例15	189	212	17.5	0.134	0.128	95	3.3	4.7	6.5	0.40	1.21	7.0	Ti	0.90	Li	0.10
实施例16	203	220	2.4	0.008	0.007	82	3.3	4.7	6.5	0.41	1.15	1.3	Ti	0.09	-	-
实施例17	84	150	21.0	0.178	0.172	97	3.3	4.7	6.5	0.46	1.22	9.8	Ce	9.60	-	-
实施例18	203	220	2.1	0.006	0.005	74	3.3	4.7	6.5	0.34	1.15	1.2	Ti	0.05	-	-
实施例19	108	164	5.3	0.029	0.023	80	3.3	4.7	6.5	0.25	1.17	2.6	Ti	0.30	Li	6.16
实施例20	203	220	3.4	0.026	0.024	91	3.3	4.7	6.5	0.60	1.16	1.9	Nb	0.82	-	-
实施例21	169	200	7.8	0.040	0.037	93	3.3	4.7	6.5	0.28	1.17	3.4	W	1.33	-	-
实施例22	155	192	7.0	0.285	0.280	98	3.3	4.7	6.5	0.63	1.19	4.0	Mo	2.50	-	-
实施例23	203	220	3.3	0.027	0.025	92	3.3	4.7	6.5	0.62	1.16	2.4	Nb	2.05	-	-
实施例24	206	222	5.1	0.027	0.024	86	3.3	4.7	6.5	0.12	1.17	1.0	Ti	0.63	-	-
比较例1	203	220	1.8	0.004	0.002	67	3.3	4.7	6.5	0.24	1.15	1.0	-	-	-	-
比较例2	199	218	13.9	0.098	0.092	94	3.3	4.7	6.5	0.45	1.20	5.3	-	-	-	-
比较例3	199	218	1.7	0.003	0.002	61	3.3	4.7	6.5	0.13	1.08	1.4	Al	0.50	-	-
比较例4	138	182	34.2	0.231	0.226	98	0.6	2.1	9.7	0.38	1.05	12.9	Ti	0.46	-	-
比较例5	7	104	15.6	0.104	0.104	100	9.6	16.1	25.8	0.04	0.62	0.9	Ti	1.14	-	-
比较例6	-	-	2.1	0.003	0.001	33	3.3	4.7	6.5	0.24	1.15	1.1	Ti	0.61	-	-

[0412]

表 3-2

	XRD											
	含有物1			含有物2			含有物3			含有物4		
	鉴定	2θ	微晶尺寸	鉴定	2θ	微晶尺寸	鉴定	2θ	微晶尺寸	鉴定	2θ	微晶尺寸
	半值宽度	度	nm		度	nm		度	nm		度	nm
实施例1	-	25.3	28	TiO ₂ (锐钛矿)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例2	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例3	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例4	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例5	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例6	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例7	CeO ₂	28.3	18	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例8	Al ₂ O ₃	25.3	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例9	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例10	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例11	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	21	TiO ₂ (金红石)	27.4	26	-	-	-	-	-	-
实施例12	V ₂ O ₅	20.0	42	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例13	Y ₂ O ₃	29.1	15	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例14	Y ₂ TiO ₅	29.5	22	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	Y ₂ O ₃	29.1	15
实施例15	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	18.2	26	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例16	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例17	CeO ₂	28.3	35	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例18	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
实施例19	Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	18.2	26	Li ₂ CO ₃	30.9	6	-	-	-	-	-	-
实施例20	Nb ₂ O ₅	22.6	66	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例21	WO ₃	23.1	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例22	MoO ₃	23.9	301	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例23	Nb ₂ O ₅	22.6	66	-	-	-	-	-	-	-	-	-
实施例24	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
比较例1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例2	-	-	非晶质	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例3	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
比较例4	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	-	-	-	-	-	-
比较例5	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比较例6	TiO ₂ (锐钛矿)	25.3	28	TiO ₂ (金红石)	27.4	30	SiC	35.5	56	-	-	-

[0413]

表 3-3

	图像解析					
	从复合粒子表面到金属氧化物粒子末端的距离	金属氧化物粒子的直径 (基于面积的圆换算)	孔的直径 (基于面积的圆换算)	表面的孔的比例	孔的从表面起算的深度	(L1) / (L2)
	数平均值(L1)	面积频率50%值 D _{SSO}	面积频率50%值 D _{AS}	50个视场平均值	平均值(L2)	
	nm	nm	nm	%	nm	-
实施例1	222	33	34	14	234	0.9
实施例2	223	35	41	41	237	0.9
实施例3	215	34	38	24	225	1.0
实施例4	223	35	41	41	237	0.9
实施例5	215	34	38	24	225	1.0
实施例6	223	35	40	39	237	0.9
实施例7	901	21	19	38	900	1.0
实施例8	19	12	10	21	25	0.8
实施例9	254	33	38	38	253	1.0
实施例10	209	33	37	32	223	0.9
实施例11	353	27	30	36	381	0.9
实施例12	766	49	47	52	770	1.0
实施例13	651	49	48	51	655	1.0
实施例14	450	42	42	39	455	1.0
实施例15	867	31	30	51	880	1.0
实施例16	212	33	35	7	216	1.0
实施例17	977	45	47	66	1056	0.9
实施例18	194	30	27	4	198	1.0
实施例19	958	8	5	21	971	1.0
实施例20	202	108	117	30	206	1.0
实施例21	778	13	10	17	791	1.0
实施例22	924	687	697	61	917	1.0
实施例23	221	121	140	40	216	1.0
实施例24	222	33	38	34	234	0.9
比较例1	-	-	-	-	-	-
比较例2	-	-	48	51	655	-
比较例3	-	-	-	-	-	-
比较例4	110	33	28	52	1050(粒子半径)	0.1
比较例5	-	-	-	-	-	-
比较例6	-	-	-	-	-	-

[0414] 表4

[0415]

新	硬币电池评价				2极电池评价	
	复合体粒子			Si换算	1C倍率 放电容量 维持率	循环容量 维持率
	初次充电 比容量	初次放电 比容量	初次库仑 效率	初次放电 比容量		
	mAh/g	mAh/g	%	mAh/g		
实施例1	2520	2339	92.8	3828	92.1	85.6
实施例2	2509	2333	93.0	3869	90.7	83.2
实施例3	2457	2268	92.3	3670	94.2	86.3
实施例4	2206	2041	92.5	3528	87.4	74.3
实施例5	2201	1992	90.5	3208	95.2	76.1
实施例6	2424	2249	92.8	3664	88.2	75.4
实施例7	1311	1078	82.2	3477	96.4	81.1
实施例8	2534	2372	93.6	3965	88.3	88.9
实施例9	2455	2276	92.7	3728	93.8	82.6
实施例10	2502	2332	93.2	3749	89.2	87.5
实施例11	2954	2762	93.5	3752	91.2	78.8
实施例12	2101	1822	86.7	3252	95.4	79.2
实施例13	2171	1917	88.3	3331	94.9	82.8
实施例14	2282	2077	91.0	3493	93.8	83.9
实施例15	2052	1757	85.6	3231	97.1	78.1
实施例16	2563	2402	93.7	3924	86.3	86.2
实施例17	987	772	78.2	3116	96.4	72.2
实施例18	2522	2348	93.1	3827	78.1	72.9
实施例19	1359	1170	86.1	3567	84.5	71.2
实施例20	2464	2299	93.3	3802	90.3	84.2
实施例21	1946	1707	87.7	3375	92.2	83.4
实施例22	1903	1665	87.5	3624	84.7	73.7
实施例23	2425	2258	93.1	3797	89.6	84.9
实施例24	2600	2439	93.8	3935	91.8	86.5
比较例1	2530	2355	93.1	3796	84.3	67.2
比较例2	2050	1781	86.9	2898	92.3	52.3
比较例3	2443	2279	93.3	3799	65.4	86.1
比较例4	1491	1124	75.4	2828	95.1	32.9
比较例5	452	380	84.1	2255	99.1	95.2
比较例6	1225	801	65.4	1125	54.1	54.7

[0416] 关于电池的评价结果,确定为:二极电池的循环特性为70%以上,并且倍率特性为70%以上,并且硬币电池为良好的特性。另外,由于前提是使用硅的高容量的负极活性物质,因此Si换算初次放电比容量为3000mAh/g以上也作为用于良好特性的判断基准。

[0417] 比较例1,没有进行金属氧化物前驱体的被覆,除此之外,为与实施例1相同的条件的试验,但与此相对,在实施例1中,能够确认到倍率特性、循环特性都提高了。

[0418] 比较例2是与实施例13同样地进行直到活化,然后,用1.0mol/L的硝酸水溶液除去 Y_2O_3 ,进行硅析出的例子。虽然进行了基于金属氧化物粒子的作用的孔的形成,但是循环特性显著降低。推测为这是因为,电流集中在孔的最深部,以那里为起点加速了劣化。因此认

为通过在孔的末端存在金属氧化物粒子,能够防止电流的集中,并且得到由与锂的反应面积增加的效果带来的倍率特性改善效果。

[0419] 比较例4是使用了基于日本特开2014-122158号公报的实施例5而得到的原料碳的例子。在比较例4中,将醋酸镁四水合物(キシダ化学公司制)、羟丙基纤维素(HPC)粉末、水以5:5:1的质量比进行混合,并将其干燥而得到的混合粉末放入氧化铝制的烧成舟皿,在电炉中、在氩气氛中升温至900℃,保持1小时,然后降温至室温,对所得到的粉末投入100倍量的1mol/L硫酸水溶液,在室温下搅拌后,进行过滤、水洗,来准备原料碳,然后进行活化和硅析出。虽然确认到10nm以上的孔,但是确认到:金属氧化物粒子未到达粒子内部,在最深部不存在金属氧化物的孔存在很多,确认到与比较例2同样地循环特性显著降低。

[0420] 实施例2、3和实施例4、5、6,原料碳、进而复合体粒子的粒径与实施例1不同,但是循环特性和倍率特性良好。仅在这些中进行比较时,当原料碳的粒径变大时,与复合体粒子1粒子的充放电相伴的膨胀・收缩变大,因此循环特性降低,倍率特性也降低。如果 D_{V50} 超过20.0 μm 或 D_{V90} 超过30.0 μm ,则其倾向显著。相反地,如果粒度变小,则有倍率特性提高、循环特性也改善的倾向,但随着比表面积的增加,副反应增加,因此当 D_{V50} 小于1.0 μm 时,循环特性显著降低。

[0421] 实施例7、8、12~23和比较例3,原料碳与实施例1相同,但是金属氧化物前驱体的种类、对原料碳的被覆量、活化条件不同。在比较例3中,金属氧化物粒子为非晶质,但没有形成孔,倍率特性恶化。在实施例1~25中,可知倍率特性、循环特性均优异,但来源于氧化物的孔的形成的程度根据氧化物种类而不同,为了得到作为目标的结构体,需要调整活化条件。都是(L1)/(L2)大于0.5,金属氧化物粒子的直径的平均值和孔的直径的平均值取得了相近的值,由此认为复合体粒子内部的10nm以上的孔是通过金属氧化物粒子的作用而生成的,为了,推测为在该孔的最深部存在金属氧化物粒子。

[0422] 如果孔的深度深,则倍率特性提高,但同时地副反应增加,循环特性降低。特别是如果孔的深度超过1000 μm ,则循环特性显著降低。

[0423] 孔的直径越大,与锂的反应无关的空隙越增加,因此倍率特性的提高效果变低。特别是如果超过200nm,则其倾向显著。相反地,孔的直径越小,倍率特性的提高效果越高,但如果小于10nm,则其效果变小,相反地,由伴随着比表面积的增加的副反应增加所致的循环特性的降低变得显著。

[0424] 孔的开口的面积的比例越大,倍率特性的提高效果越高,但如果超过65%,则由伴随着比表面积的增加的副反应增加所致的循环特性的降低变大。在5%以下时,比起倍率特性的提高效果,由存在金属氧化物粒子所致的高电阻化变得显著,倍率特性反而降低。

[0425] 比表面积、基于BJH法的对于细孔直径200nm以下的累计细孔容积 V_{200} 越大,则倍率特性的提高效果越高,但如果分别超过20 m^2/g 、0.15 cm^3/g ,则由伴随着比表面积的增加的副反应增加所致的循环特性的降低变大。相反地,当为2 m^2/g 、0.004 cm^3/g 时,比起倍率特性的提高效果,由存在金属氧化物粒子所致的高电阻化比变得显著,倍率特性反而降低。

[0426] 如果基于BJH法求出的直径为3nm以上且200nm以下的累计细孔容积 V_{3-200} 、以及 V_{3-200} 相对于所述 V_{200} 的比率分别为0.003 cm^3/g 、75%以上,则倍率特性的提高效果变得显著。

[0427] 当Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、Mo、W、La、Hf、Ta、Ce的合计元素含有率超过8.00质量%时,能

量密度、初次效率降低。当小于0.08质量%时,没有显示出倍率特性和循环特性的提高效果。当Li、Na、K、Mg、Ca、Ba、B、N、P、S、F、Cl的元素含有率的合计超过5.00质量%时,在使用BJH法求出的小于3nm的细孔直径中容易形成比较大的孔,存在循环特性降低的倾向。这些元素,能够用于调整孔的形成速度、孔的直径、深度、它们的分布、孔的均匀性等的与孔的形成有关的全部的特征,可以含有也可以不含有,可以与Al、Ti、V、Y、Zr、Nb、W、La、Hf、Ta、Ce的元素形成化合物,也可以分别为各自的氧化物。

[0428] 当基于粉末XRD的微晶尺寸为5nm以上时,容易引起孔的形成,如果小于5nm或为非晶质,则难以形成孔。另外,由于锂离子的传导性降低,因此成为高电阻,倍率特性降低。当基于粉末XRD的微晶尺寸为200nm以上时,存在通过截面SEM求得的金属氧化物粒子的直径的平均值 D_{S50} 超过200nm的倾向。

[0429] 再者,图1~5是实施例20的结果。

[0430] 实施例9、10、比较例5是原料碳的结晶性与实施例1不同的例子。实施例9的原料碳,与实施例1的原料碳相比,非晶质性高,实施例10的原料碳反而稍低。非晶质性的高低能够根据XRD的半值宽度来判断。如果非晶质性高,则倍率特性提高,但容易发生副反应,循环特性降低。如果非晶质性低,则存在相反的倾向。因此,R值优选为1.00以上且1.30以下。在使用石墨作为原料碳时,没有形成细孔,几乎没有析出硅。因此,虽然倍率特性和循环特性良好,但复合体粒子的初次充电比容量、初次放电比容量与其他材料相比大幅度地低劣。

[0431] 实施例11,活化时的条件和硅的析出条件与实施例1不同,但倍率特性、循环特性均良好。通过活化,使用BJH法求出的直径小于3nm的累计细孔容积增加,硅含有率提高,由此能够抑制循环特性的降低,但只是不改变所述累计细孔容积而延长硅的析出时间的话,硅在原料碳的表面析出,另外,通过金属氧化物粒子的作用而形成的孔被硅填埋,因此引起显著的循环特性的降低。另外,如果缩短硅的析出时间,残留很多的直径小于3nm的细孔,则副反应增加,引起循环特性的降低。

[0432] 在实施例24中,在硅析出后使用乙炔/Ar (20/80vol%) 气体在400℃、760托的条件下处理了1.3小时,除此以外,为与实施例1相同的条件的试验,但初次库仑效率提高,由此可以说,与通过将表面氧化来进行失活(不活性化)相比,在表面存在薄的涂层会具有防止不可逆容量增加的效果。此时的复合体的根据XPS算出的 A_{Si} 为0.45, $A_C/(A_C+A_{Si} \times (B_{SiO_2}+B_{SiO}))$ 的值为0.94,真密度为1.97g/cm³。另外,所得到的复合体显示出疏水性。

[0433] 比较例6是使用在比较例1中制作的复合体作为芯材,实施表1中所记载的涂覆后,在氮气气氛中、在950℃下实施了6.5小时的烧成的例子。循环特性和倍率特性显著降低。这是形成SiC所致的影响。

[0434] 附图标记说明

[0435] 1:复合体粒子

[0436] 2a、2b、2c、2d、2e:孔

[0437] 3a、3b、3c、3d:金属氧化物粒子

[0438] TL1、TL2:切线

[0439] L:距离

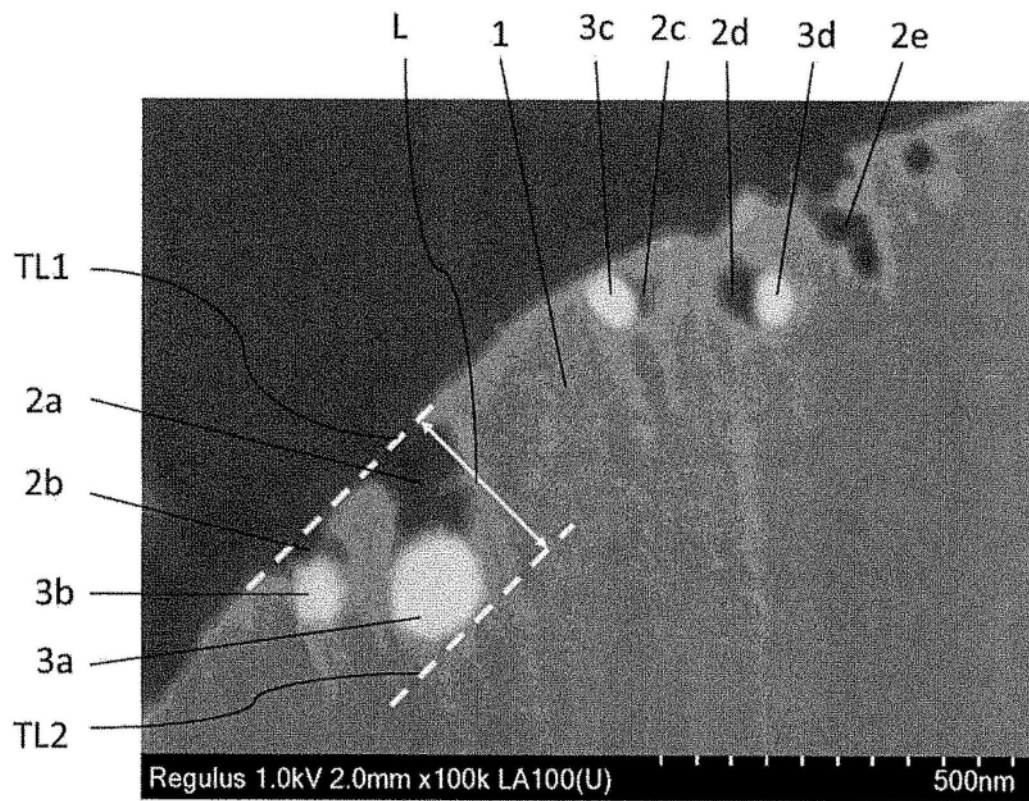


图1

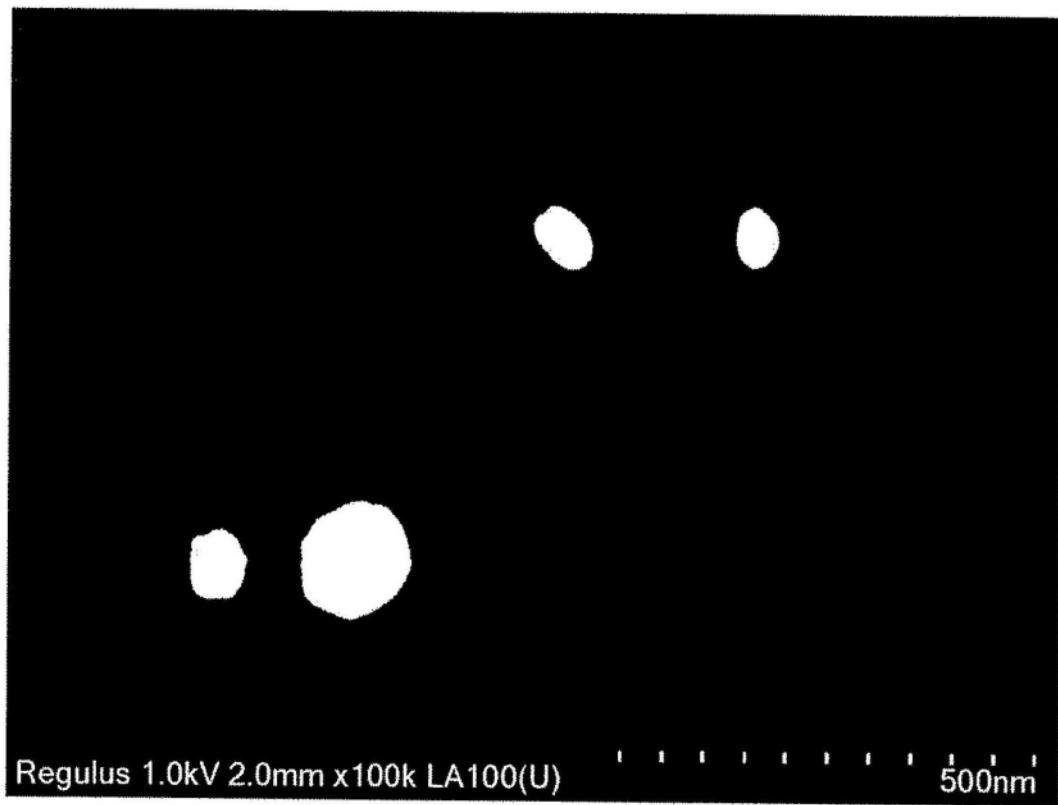


图2

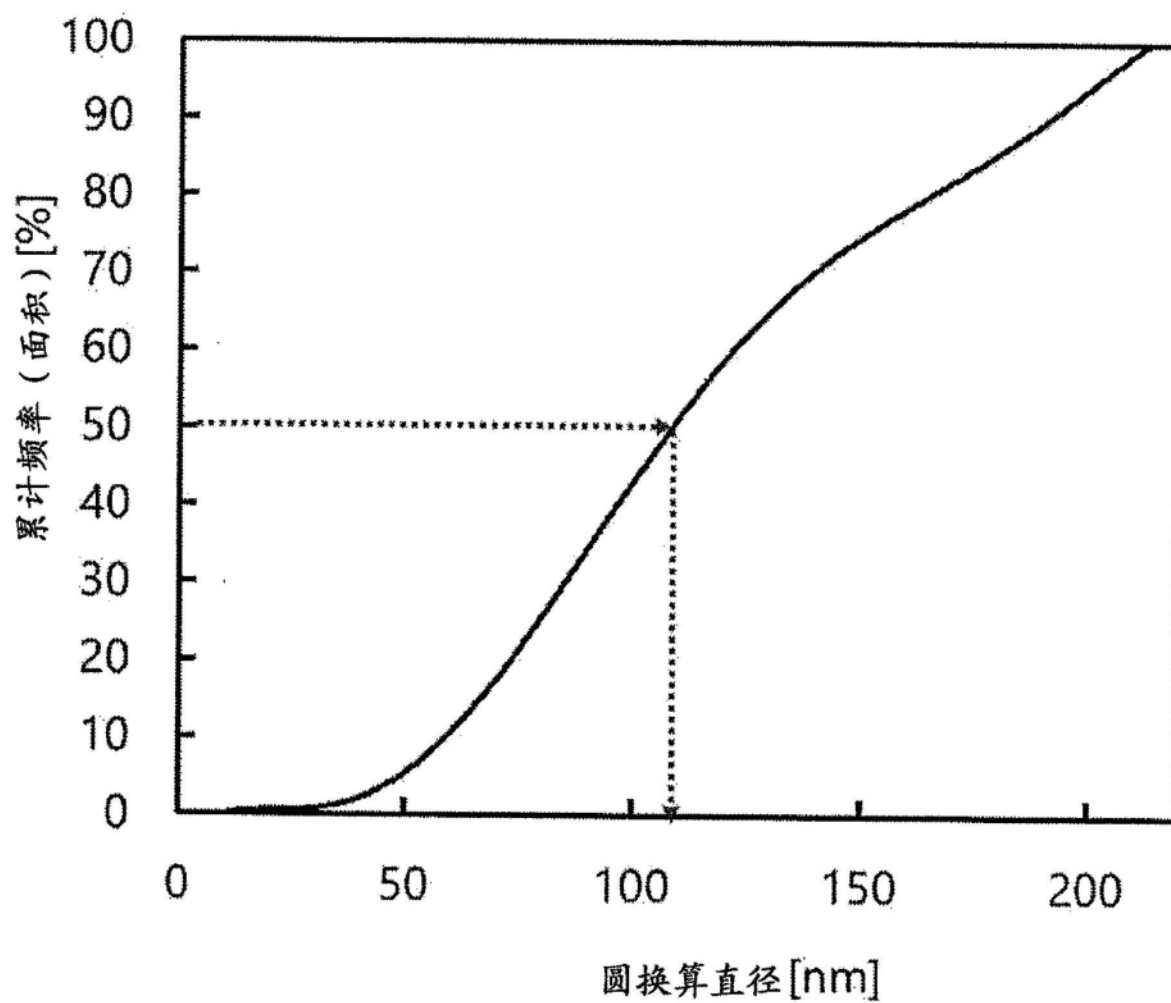


图3

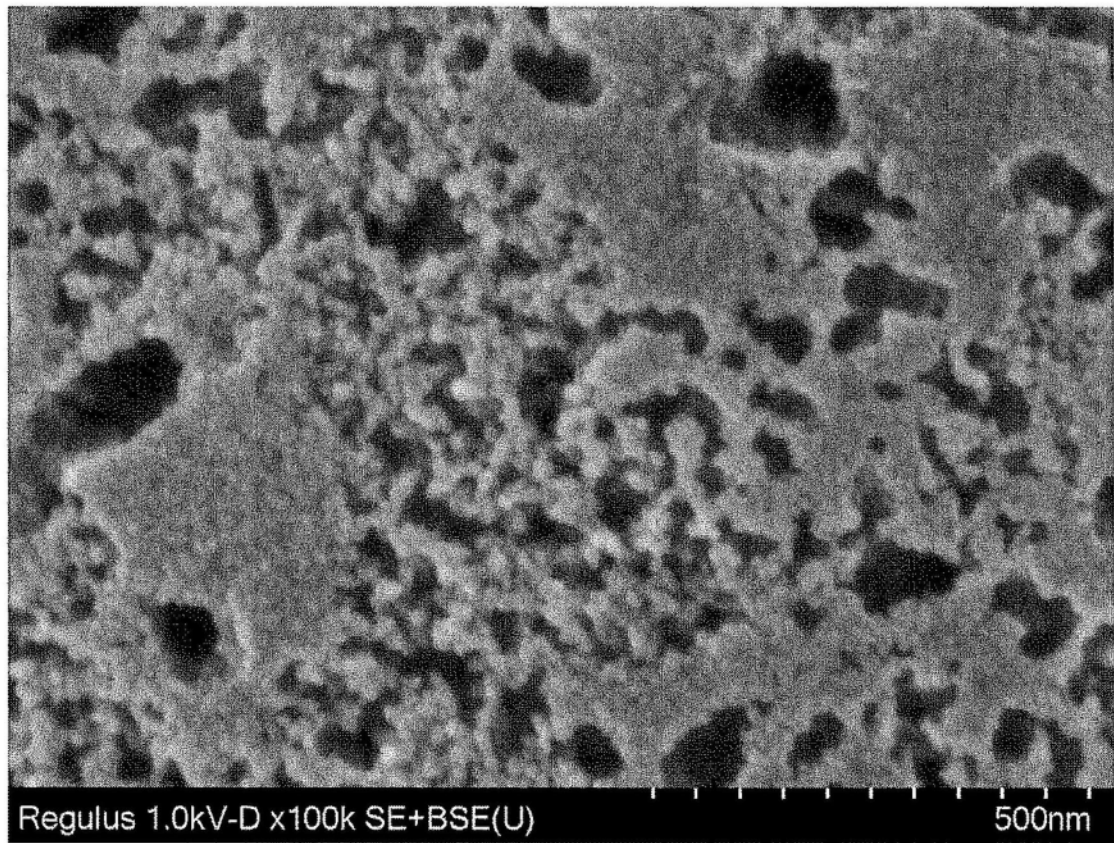


图4

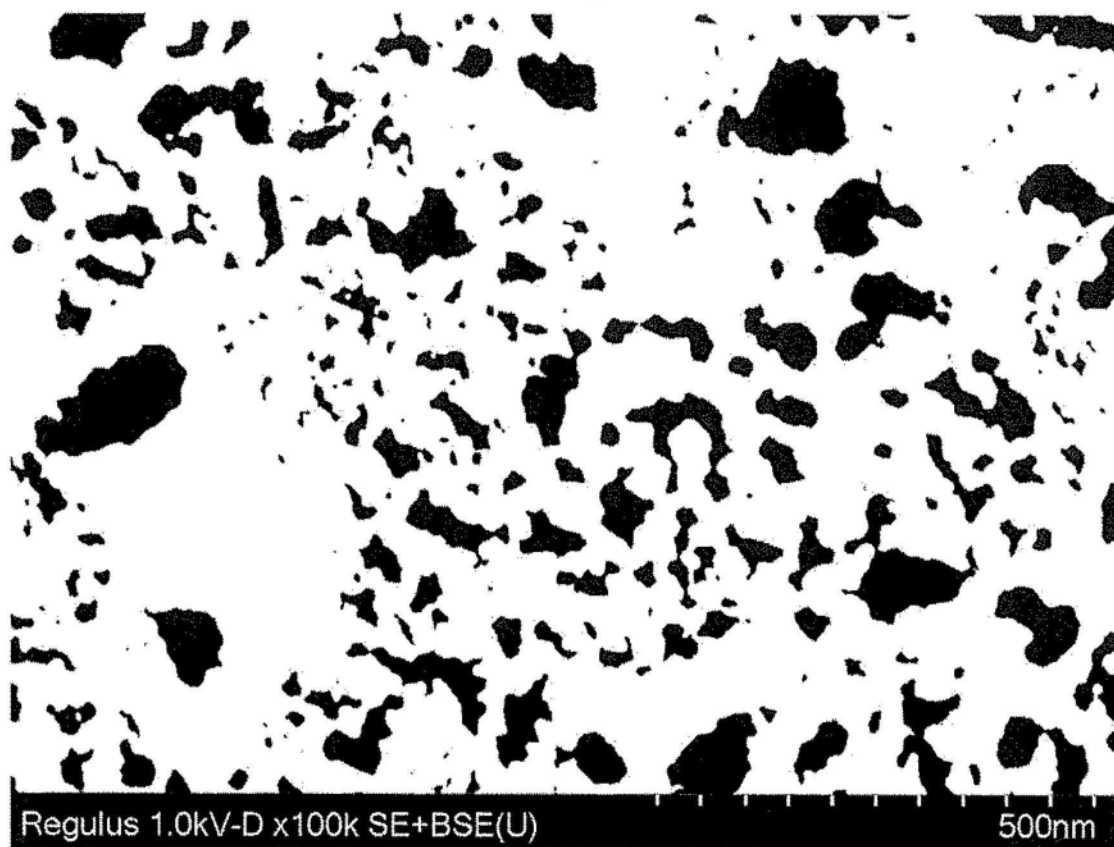


图5