

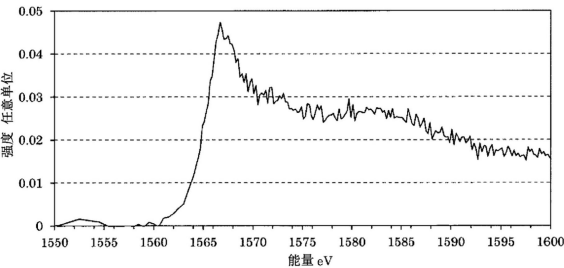


(21) 申请号 201880059429.4
(22) 申请日 2018.06.18
(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 111095628 A
(43) 申请公布日 2020.05.01
(30) 优先权数据
2017-177198 2017.09.14 JP
(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2020.03.12
(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2018/023075 2018.06.18
(87) PCT国际申请的公布数据
W02019/053982 JA 2019.03.21
(73) 专利权人 株式会社丰田自动织机
地址 日本爱知县
(72) 发明人 山口泰弘
(74) 专利代理机构 北京市隆安律师事务所
11323
专利代理师 权鲜枝 刘宁军

(51) Int.Cl.
H01M 4/48 (2006.01)
C01B 33/02 (2006.01)
C01B 33/06 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(56) 对比文件
WO 2016194288 A1, 2016.12.08
CN 106458610 A, 2017.02.22
CN 104798229 A, 2015.07.22
CN 106794994 A, 2017.05.31
CN 104937753 A, 2015.09.23
CN 105960726 A, 2016.09.21
CN 105122510 A, 2015.12.02
CN 106458605 A, 2017.02.22
CN 105849947 A, 2016.08.10
CN 101453016 A, 2009.06.10
CN 102263242 A, 2011.11.30
审查员 陈珍

(54) 发明名称
含有含Al和O的硅材料的负极活性物质

(57) 摘要
提供新的硅材料。一种负极活性物质,其特征在于,含有含Al和O的硅材料,上述含Al和O的硅材料的Al质量%(W_{Al} %)满足 $0 < W_{Al} < 1$,并且,上述含Al和O的硅材料在以Al的k壳为对象的X射线吸收精细结构测定中在1565~1570eV的范围内观测到表示Al-O键的峰。



1. 一种负极活性物质,其特征在于,含有含Al和O的硅材料,
作为上述含Al和O的硅材料的Al质量%的 W_{Al} %满足 $0.1 \leq W_{Al} < 1$,并且,上述含Al和O的硅材料在以Al的k壳为对象的X射线吸收精细结构测定中在1565~1570eV的范围内观测到表示Al-O键的峰,
作为上述含Al和O的硅材料的Si质量%的 W_{Si} %满足 $60 \leq W_{Si} \leq 90$,
作为上述含Al和O的硅材料的O质量%的 W_O %满足 $5 \leq W_O \leq 30$,
作为上述含Al和O的硅材料的Al质量%的 W_{Al} %与作为上述含Al和O的硅材料的Fe质量%的 W_{Fe} %的关系满足 $W_{Al} > W_{Fe}$ 。
2. 根据权利要求1所述的负极活性物质,
具有由多个板状硅体在厚度方向上层叠而成的结构。
3. 根据权利要求1所述的负极活性物质,
作为上述Al质量%的 W_{Al} %满足 $0.25 \leq W_{Al} < 1$ 。
4. 根据权利要求1所述的负极活性物质,
作为上述O质量%的 W_O %满足 $5 \leq W_O \leq 21$ 。
5. 根据权利要求1所述的负极活性物质,
上述含Al和O的硅材料含有Ca,作为上述含Al和O的硅材料的Ca质量%的 W_{Ca} %满足 $0 < W_{Ca} \leq 3$ 。
6. 根据权利要求1所述的负极活性物质,
上述含Al和O的硅材料含有卤素,作为上述含Al和O的硅材料的卤素质量%的 W_X %满足 $0 < W_X \leq 3$ 。
7. 根据权利要求1所述的负极活性物质,
上述含Al和O的硅材料是由碳被覆的,
作为上述含Al和O的硅材料的碳质量%的 W_C %满足 $1 \leq W_C \leq 10$ 。
8. 一种负极,其特征在于,具备权利要求1所述的负极活性物质。
9. 一种二次电池,其特征在于,具备权利要求1所述的负极活性物质。
10. 一种负极活性物质的制造方法,是权利要求1所述的负极活性物质的制造方法,其特征在于,包含:
 - a) 将含有Ca、Al以及Si的熔液冷却成固体的工序;
 - b) 使上述固体与酸水溶液反应,得到含Al和O的硅材料的前体的工序;
 - c) 将上述前体在300℃以上进行加热的工序。
11. 根据权利要求10所述的负极活性物质的制造方法,
上述a) 工序包含:将含有Ca、Al以及Si的熔液冷却成固体的工序;以及一边维持上述固体的固体状态一边进行加热的退火工序。
12. 一种负极活性物质的制造方法,上述负极活性物质含有含Al和O的硅材料,作为上述含Al和O的硅材料的Al质量%的 W_{Al} %满足 $0 < W_{Al} < 1$,并且,上述含Al和O的硅材料在以Al的k壳为对象的X射线吸收精细结构测定中在1565~1570eV的范围内观测到表示Al-O键的峰,上述负极活性物质的制造方法的特征在于,包含:
 - a) 将含有Ca、Al以及Si的熔液冷却成固体的工序;
 - b) 使上述固体与酸水溶液反应,得到含Al和O的硅材料的前体的工序;

c) 将上述前体在300℃以上进行加热的工序。

13. 根据权利要求12所述的负极活性物质的制造方法，

上述a) 工序包含：将含有Ca、Al以及Si的熔液冷却成固体的工序；以及一边维持上述固体的固体状态一边进行加热的退火工序。

含有含Al和O的硅材料的负极活性物质

技术领域

[0001] 本发明涉及含有含Al和O的硅材料的负极活性物质。

背景技术

[0002] 已知以硅为主要构成成分的硅材料用作半导体、太阳能电池、二次电池等的构成要素,并且,近年来,关于硅材料的研究正在积极进行。

[0003] 例如,在专利文献1和专利文献2中记载有负极活性物质为硅的锂离子二次电池。

[0004] 在专利文献3和专利文献4中记载有负极活性物质为SiO的锂离子二次电池。

[0005] 在专利文献5中记载有使 CaSi_2 与酸发生反应而合成层状聚硅烷,并记载有具备该层状聚硅烷作为负极活性物质的锂离子二次电池表现出合适的容量。

[0006] 在专利文献6中记载有:使 CaSi_2 与酸发生反应而合成层状聚硅烷,将该层状聚硅烷在 300°C 以上进行加热而制造出使氢脱离后的纳米硅材料;以及具备该纳米硅材料作为负极活性物质的锂离子二次电池表现出合适的容量维持率。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:特开2014-203595号公报

[0010] 专利文献2:特开2015-57767号公报

[0011] 专利文献3:特开2015-185509号公报

[0012] 专利文献4:特开2015-179625号公报

[0013] 专利文献5:特开2011-090806号公报

[0014] 专利文献6:国际公开第2014/080608号

发明内容

[0015] 发明要解决的问题

[0016] 如上所述,硅材料的研究正在积极地进行,并且,在半导体、太阳能电池、二次电池等技术领域中,热切期望能提供新的硅材料。本发明是鉴于这种情况而完成的,目的在于提供新的硅材料。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明的发明人为了提供新的硅材料,反复试验而进行了锐意研究。本发明的发明人认为,由于硅自身是半导体,因此,在将硅材料用作二次电池的负极活性物质的情况下,优选以某种方法提高硅材料的导电性。于是,添加了少量的Al来制造硅材料并测定了具备该硅材料的二次电池的电阻,发现其电阻比具备不添加Al的硅材料的二次电池低。另外,对添加了Al的硅材料进行了详细分析,发现该硅材料具有Al-O键。本发明的发明人是基于上述发现完成了本发明。

[0019] 本发明的负极活性物质的特征在于,含有含Al和O的硅材料,上述含Al和O的硅材料的Al质量% ($W_{\text{Al}}\%$) 满足 $0 < W_{\text{Al}} < 1$,并且,上述含Al和O的硅材料在以Al的k壳为对象的X

射线吸收精细结构测定中在1565~1570eV的范围内观测到表示Al-O键的峰。

[0020] 发明效果

[0021] 通过采用本发明的负极活性物质,能够提供合适的二次电池。

附图说明

[0022] 图1是置换型固溶体 $\text{CaSi}_{2-x}\text{Al}_x$ 的状态图。

[0023] 图2是关于实施例2、比较例2以及比较例3的锂离子二次电池的示出容量维持率的结果(N=2)的坐标图。

[0024] 图3是实施例10的含Al和O的硅材料的XAFS谱。

具体实施方式

[0025] 以下,说明用于实施本发明的最佳方式。此外,除非另有说明,本说明书所记载的数值范围“x~y”,其范围包含下限x和上限y。并且,包含这些上限值和下限值以及实施例中列出的数值在内,通过将它们任意组合可构成数值范围。而且,能够将从数值范围内任意地选择的数值作为上限、下限的数值。

[0026] 本发明的负极活性物质的特征在于,含有含Al和O的硅材料(以下,有时也称为本发明的含Al和O的硅材料),上述含Al和O的硅材料的Al质量%($W_{\text{Al}}\%$)满足 $0 < W_{\text{Al}} < 1$,并且,上述含Al和O的硅材料在以Al的k壳为对象的X射线吸收精细结构测定中在1565~1570eV的范围内观测到表示Al-O键的峰。

[0027] 本发明的含Al和O的硅材料由于Al的存在而导电性提高,因此,可以说作为低电阻的二次电池用的负极活性物质是有用的。但是,由于在具备硅材料的负极中进行电荷载体交换的是硅,因此,Al质量%过高的硅材料作为负极活性物质谈不上优选。

[0028] 在本发明的含Al和O的硅材料中, $W_{\text{Al}}\%$ 优选满足 $0 < W_{\text{Al}} \leq 0.8$,优选满足 $0.01 \leq W_{\text{Al}} \leq 0.8$,更优选满足 $0.05 \leq W_{\text{Al}} \leq 0.6$,进一步优选满足 $0.1 \leq W_{\text{Al}} \leq 0.5$,特别优选满足 $0.15 \leq W_{\text{Al}} \leq 0.5$ 。

[0029] 在本说明书中,硅材料是指以硅为主要构成成分的材料。本发明的含Al和O的硅材料中的Si质量%($W_{\text{Si}}\%$)优选满足 $60 \leq W_{\text{Si}} \leq 90$,更优选满足 $70 \leq W_{\text{Si}} \leq 85$,进一步优选满足 $80 \leq W_{\text{Si}} \leq 85$ 。

[0030] 当Si质量%过低时,本发明的含Al和O的硅材料的每单位质量的容量变低,因此,作为负极活性物质的能力有时会变得不充分。当Si质量%过高时,充放电时的本发明的含Al和O的硅材料的膨胀和收缩的程度会变得过大,本发明的含Al和O的硅材料可能会破损。

[0031] 本发明的含Al和O的硅材料在以Al的k壳为对象的X射线吸收精细结构测定中在1565~1570eV的范围内观测到表示Al-O键的峰。可以认为,上述的Al-O键是由于在本发明的含Al和O的硅材料的前体的制造过程中使用了水,从而存在于该前体的表面的Al与水发生反应而形成的。

[0032] 另一方面,在不添加Al的硅材料的制造过程中,可以认为,与在本发明的含Al和O的硅材料的前体中与Al发生反应的水相当的量的水会与Si发生反应而形成Si-O键。并且,形成了Si-O键的Si难以吸留和释放锂等电荷载体。因此,可以认为,在不添加Al的硅材料中,在充放电时能吸留和释放锂等电荷载体的Si会比较大量地受损。

[0033] 因此,可以认为,在本发明的含Al和O的硅材料中,由于存在Al,因而,与不添加Al的硅材料相比,在充放电时能吸留和释放锂等电荷载体的Si受损的程度低。

[0034] 另外已知,在二次电池的充放电条件下,电解液的构成成分会分解,在负极活性物质的表面形成含有氧的SEI (Solid Electrolyte Interphase; 固体电解质界面) 被膜。在此,在负极活性物质为含有硅的硅材料的情况下,硅材料的硅可能会被SEI被膜中含有的氧氧化而劣化。

[0035] 然而,本发明的含Al和O的硅材料含有Al,因而可以认为硅的氧化劣化会得到抑制。其理由在于,可以认为Al由于电负性比硅低而会优先且稳定地与氧结合这一点、Al与氧的Al-O键比Si-O键稳定这一点、以及可以说形成了稳定的Al-O键的氧不易参与到电负性比Al高的硅的氧化中这一点。

[0036] 因此,能够期待具备本发明的含Al和O的硅材料作为负极活性物质的二次电池寿命长。

[0037] 此外,在本发明的含Al和O的硅材料中观测到表示Al-O键的峰并不是指本发明的含Al和O的硅材料中含有的Al全部与氧结合了,同样地,也不是指本发明的含Al和O的硅材料中含有的氧全部与Al结合了。

[0038] 本发明的含Al和O的硅材料中的O质量% ($W_O\%$) 优选满足 $5 \leq W_O \leq 30$,更优选满足 $10 \leq W_O \leq 25$,进一步优选满足 $12 \leq W_O \leq 22$,特别优选满足 $13 \leq W_O \leq 21$ 。

[0039] 由于本发明的含Al和O的硅材料含有一定程度的氧,因而,具备本发明的含Al和O的硅材料作为负极活性物质的二次电池的寿命变长。

[0040] 在本发明的含Al和O的硅材料中,在不脱离本发明的主旨的范围内也可以存在其它元素。作为其它元素,可举出来自于原料或制造工序的元素。作为其它元素,具体来说,能够例示Fe、Ca、C、卤素。

[0041] 本发明的含Al和O的硅材料中的Fe质量% ($W_{Fe}\%$) 优选满足 $0 \leq W_{Fe} \leq 3$,更优选满足 $0 \leq W_{Fe} \leq 1$,进一步优选满足 $0 \leq W_{Fe} \leq 0.5$,特别优选满足 $0 \leq W_{Fe} \leq 0.3$,最优选满足 $0 \leq W_{Fe} \leq 0.1$ 。鉴于Fe的易混入性和难除去性,假定本发明的含Al和O的硅材料中的Fe质量% ($W_{Fe}\%$) 为 $0 < W_{Fe}$ 的情况。

[0042] 另外,Al质量% ($W_{Al}\%$) 与Fe质量% ($W_{Fe}\%$) 的关系优选满足 $W_{Al} > W_{Fe}$,更优选满足 $W_{Al} > 2 \times W_{Fe}$ 。

[0043] 本发明的含Al和O的硅材料中的Ca质量% ($W_{Ca}\%$) 优选满足 $0 \leq W_{Ca} \leq 3$,更优选满足 $0 \leq W_{Ca} \leq 1$,进一步优选满足 $0 \leq W_{Ca} \leq 0.5$,特别优选满足 $0 \leq W_{Ca} \leq 0.3$ 。鉴于Ca的易混入性和难除去性,假定本发明的含Al和O的硅材料中的Ca质量% ($W_{Ca}\%$) 为 $0 < W_{Ca}$ 的情况。

[0044] 本发明的含Al和O的硅材料中的卤素质量% ($W_X\%$) 优选满足 $0 \leq W_X \leq 3$,更优选满足 $0 \leq W_X \leq 2$,进一步优选满足 $0 \leq W_X \leq 1$,特别优选满足 $0 \leq W_X \leq 0.5$ 。鉴于卤素的易混入性和难除去性,假定本发明的含Al和O的硅材料中的卤素质量% ($W_X\%$) 为 $0 < W_X$ 的情况。

[0045] 若从结构方面来叙述本发明的含Al和O的硅材料,则优选其具有由多个板状硅体在厚度方向上层叠而成的结构。若考虑到使用本发明的含Al和O的硅材料作为二次电池的活性物质,则要想进行锂离子等电荷载体的高效的嵌入和脱嵌反应,上述板状硅体的厚度优选在10nm~100nm的范围内,更优选在20nm~50nm的范围内。另外,板状硅体的长轴方向的长度优选在0.1 μ m~50 μ m的范围内。另外,板状硅体的(长轴方向的长度)/(厚度)优选在2

~1000的范围内。

[0046] 本发明的含Al和O的硅材料含有非晶硅或硅微晶。作为硅微晶的尺寸,优选纳米尺寸。具体来说,硅微晶尺寸优选在0.5nm~300nm的范围内,更优选在1nm~100nm的范围内,进一步优选在1nm~50nm的范围内,特别优选在1nm~10nm的范围内。硅微晶尺寸是对本发明的含Al和O的硅材料进行X射线衍射测定(XRD测定)并根据使用了所得到的XRD图的Si(111)面的衍射峰的半值宽度的谢勒公式算出的。

[0047] 本发明的含Al和O的硅材料优选为颗粒状。作为本发明的含Al和O的硅材料的平均粒径,优选在1~30 μ m的范围内,更优选在2~20 μ m的范围内,进一步优选在3~10 μ m的范围内。此外,在说明书中,平均粒径是指利用通常的激光衍射式粒度分布测定装置测定时的 D_{50} 。

[0048] 接下来,说明含有本发明的含Al和O的硅材料的负极活性物质的制造方法的一个方式。

[0049] 含有本发明的含Al和O的硅材料的负极活性物质的制造方法的一个方式的特征在于,包含:

[0050] a) 将含有Ca、Al以及Si的熔液冷却成固体的工序;

[0051] b) 使上述固体与酸水溶液反应,得到含Al和O的硅材料的前体的工序;

[0052] c) 将上述前体在300℃以上进行加热的工序。

[0053] 上述制造方法适宜制造具有由多个板状硅体在厚度方向上层叠而成的结构作为本发明的含Al和O的硅材料。若忽略Al,以理想的反应式示出上述制造方法的a) 工序、b) 工序以及c) 工序中的化学变化的一例,则如下所示。

[0054] a) 工序: $\text{Ca} + 2\text{Si} \rightarrow \text{CaSi}_2$

[0055] b) 工序: $3\text{CaSi}_2 + 6\text{HCl} \rightarrow \text{Si}_6\text{H}_6 + 3\text{CaCl}_2$

[0056] c) 工序: $\text{Si}_6\text{H}_6 \rightarrow 6\text{Si} + 3\text{H}_2\uparrow$

[0057] 可以认为,具有由多个板状硅体在厚度方向上层叠而成的结构的本发明的含Al和O的硅材料的层叠结构来自于 CaSi_2 或 Si_6H_6 中的Si层。

[0058] 说明a) 工序。作为a) 工序中使用的Ca、Al以及Si,优选元素单质或这些元素的合金。也可以将 CaSi_2 用作原料的一部分。熔液中的Ca和Si的元素组成比优选在1:1.5~1:2.5的范围内,更优选在1:1.8~1:2.2的范围内,进一步优选在1:1.9~1:2.1的范围内。

[0059] 作为熔液中的Al的量,只要根据想要制造的本发明的含Al和O的硅材料中的Al质量比适当决定即可。但是,由于Al能溶解于酸,因此,在作为下一个工序的b) 工序中,前体中的Al量有时会减少。因此,优选在熔液中事先添加稍微多一点的Al。

[0060] 本发明的发明人认为在a) 工序中会制造使Al与 CaSi_2 的Si置换而得到的置换型固溶体 $\text{CaSi}_{2-x}\text{Al}_x$ 。对此,使用热力学平衡计算软件(FactSage、株式会社计算力学研究中心)算出了该固溶体的状态图。在图1中示出状态图。

[0061] 从图1的状态图来看,x在 $0 < x < 0.16$ 的范围内。 $x = 0.16$ 的情况下的置换型固溶体的组成式为 $\text{CaSi}_{2-0.16}\text{Al}_{0.16}$ 。Al相对于该置换型固溶体的质量%计算为 $100 \times 26.98 \times 0.16 / (40.08 + 28.09 \times 1.84 + 26.98 \times 0.16) = 4.5$ 。但是,从图1的状态图来看,常温下的置换型固溶体的组成式中的Al的量极低。

[0062] 因此,可以认为,熔液中的Al相对于Ca、Si以及Al的总质量的质量%优选不到

4.5%，更优选在0.01~3%的范围内，进一步优选在0.05~2%的范围内，特别进一步优选在0.1~1%的范围内。此外，可以认为，当过量添加Al时，也会生成 CaAl_2Si_2 ，但 CaAl_2Si_2 会在作为下一个工序的b)工序中分解而消失。

[0063] 作为a)工序的熔液温度，只要是能使Ca、Al以及Si的混合物变成熔液的温度即可。在此，熔液是指Ca、Al以及Si的混合物的液体样的状态。作为熔液温度，优选在1050℃~1800℃的范围内，更优选在1100℃~1500℃的范围内，进一步优选在1200℃~1400℃的范围内。

[0064] 作为在a)工序中使用的加热装置，例如能够使用高频感应加热装置、电炉、燃气炉。a)工序可以在加压或减压条件下进行，也可以在氩、氦、氮等惰性气体气氛下进行。

[0065] 熔液的冷却优选以尽可能快的速度使温度下降。因为这样既能够期待置换型固溶体的生成，也能够期待侵入型固溶体的生成。作为对熔液进行冷却的方法，可以是将熔液注入于规定的模具并在室温进行放置的方法，也可以是使用了快速冷却装置的冷却方法。

[0066] 本说明书中叙述的快速冷却装置不包括将熔液放置来进行冷却的装置，而是指对熔液进行强制冷却的装置。作为快速冷却装置，可例示使用了向旋转的冷却辊上喷射熔液的冷却手段(所谓的单辊法(melt-spun method)、金属熔炼-甩带法(strip casting method)或熔融纺丝法)、将流体喷到细流化的熔液的雾化法等冷却手段的冷却装置。作为雾化法，可例示气体雾化法、水雾化法、离心力雾化法、等离子体雾化法。作为具体的快速冷却装置，可例示液体快速冷却凝固装置、快速冷却薄片制造装置、液中纺丝装置、气体雾化装置、水雾化装置、旋转盘装置、旋转电极法装置(以上，日新技研株式会社)、液体快速冷却装置、气体雾化装置(以上，株式会社真壁技研)。作为优选的冷却速度，可例示1000~100000℃/秒。

[0067] 另外，也可以追加一边维持冷却得到的固体的固体状态一边进行加热的退火工序。根据图1的状态图可以认为，在900℃附近最容易生成置换型固溶体 $\text{CaSi}_{2-x}\text{Al}_x$ 。因此，作为退火工序的加热温度，优选800~1000℃，更优选850~950℃。作为加热时间，可例示1~50小时、5~30小时。在退火工序后，当然要对固体进行冷却。

[0068] 可以将冷却得到的固体粉碎，也可以进一步对其进行分级。

[0069] 接下来，说明b)工序。b)工序是使在a)工序中得到的固体与酸水溶液反应来得到含Al和O的硅材料的前体的工序。由于 $\text{CaSi}_{2-x}\text{Al}_x$ 或 CaSi_2 所致的Si层的基本骨架被维持，因此，含Al和O的硅材料的前体呈层状。

[0070] 作为酸，可例示氢氟酸、盐酸、氢溴酸、氢碘酸、硫酸、硝酸、磷酸、甲酸、乙酸、甲磺酸、四氟硼酸、六氟磷酸、六氟砷酸、氟锑酸、六氟硅酸、六氟锆酸、六氟锡(IV)酸、三氟乙酸、六氟钛酸、六氟锆酸、三氟甲磺酸、氟磺酸。这些酸可以单独使用或同时使用。

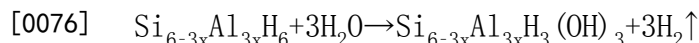
[0071] 在b)工序中，优选使用在摩尔比上超过在a)工序中得到的固体中含有的Ca的量的酸。

[0072] b)工序使用酸水溶液来进行。使用水作为溶剂是因为容易分离目标物或除去 CaCl_2 等副产物。该工序的反应条件，优选设为真空等减压条件或惰性气体气氛下，另外，优选设为冰浴等室温以下的温度条件。该工序的反应时间只要适当设定即可。

[0073] 可以认为，在a)工序中制造出置换型固溶体 $\text{CaSi}_{2-x}\text{Al}_x$ 的情况下的b)工序中的理想的反应式如下。



[0075] b) 工序使用酸水溶液来进行,并且,由上一段所述的反应式形成的Al-H键或Si-H键能与水发生反应。因此,在b) 工序中,例如可以认为会进行以下的反应。



[0077] 因此,在含Al和O的硅材料的前体中含有氧。另外,也能含有来自于所使用的酸的阴离子的元素。

[0078] 接下来,说明c) 工序。c) 工序是将含Al和O的硅材料的前体在300℃以上进行加热,使氢或水等脱离而得到含Al和O的硅材料的工序。

[0079] c) 工序优选在氧含量比通常的大气下少的非氧化性气氛下进行。作为非氧化性气氛,可例示包含真空在内的减压气氛、惰性气体气氛。加热温度优选在350℃~950℃的范围内,更优选在400℃~900℃的范围内。如果加热温度过低,则会有氢的脱离不充分的情况,另外,如果加热温度过高,则会产生能量的浪费。加热时间只要根据加热温度适当设定即可。优选一边测定排出至反应系统外的氢等的量一边决定加热时间。通过适当选择加热温度和加热时间,也能够调整所制造的含Al和O的硅材料中含有的非晶硅和硅微晶的比例以及硅微晶的大小。通过适当选择加热温度和加热时间,还能够调整含有所制造的含Al和O的硅材料中含有的非晶硅和硅微晶的纳米级的厚度的层的形状。

[0080] 可以将所得到的含Al和O的硅材料粉碎,也可以进一步对其进行分级。

[0081] 本发明的含Al和O的硅材料能够用作锂离子二次电池等二次电池、双电层电容器和锂离子电容器等蓄电装置的负极活性物质。另外,本发明的含Al和O的硅材料例如也能够用作CMOS、半导体存储器以及太阳能电池等的材料、或光催化剂材料等。

[0082] 以下,作为蓄电装置的代表例,说明具备本发明的含Al和O的硅材料作为负极活性物质的本发明的锂离子二次电池。具体来说,本发明的锂离子二次电池具备正极、负极、电解液以及隔离物,其中,负极具备本发明的含Al和O的硅材料作为负极活性物质。

[0083] 正极具有集电体和粘结于集电体的表面的正极活性物质层。

[0084] 集电体是指在锂离子二次电池的放电或充电的期间用于使电流持续流至电极的化学惰性的电子导体。作为集电体,能够例示选自银、铜、金、铝、钨、钴、锌、镍、铁、铂、锡、铟、钛、钨、钼、铬、钼中的至少一种、以及不锈钢等金属材料。集电体也可以由公知的保护层被覆。作为集电体,也可以使用以公知的方法对集电体的表面进行了处理的集电体。

[0085] 集电体能够是箔、片、膜、线状、棒状、网等形态。因此,作为集电体,例如能够适宜使用铜箔、镍箔、铝箔、不锈钢箔等金属箔。在集电体为箔、片、膜形态的情况下,其厚度优选在1μm~100μm的范围内。

[0086] 正极活性物质层含有正极活性物质,以及根据需要含有导电助剂和/或粘结剂。

[0087] 作为正极活性物质,可举出层状化合物的 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 2, b+c+d+e=1, 0 \leq e < 1, D$ 是选自Li、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Al、Zr、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La中的至少1种元素, $1.7 \leq f \leq 3$)、 $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Al}_d\text{O}_f$ ($0.2 \leq a \leq 2, b+c+d+e=1, 0 \leq e < 1, D$ 是选自Li、Fe、Cr、Cu、Zn、Ca、Mg、S、Si、Na、K、Zr、Ti、P、Ga、Ge、V、Mo、Nb、W、La中的至少1种元素, $1.7 \leq f \leq 3$)、 Li_2MnO_3 。另外,作为正极活性物质,可举出 LiMn_2O_4 等尖晶石以及由尖晶石与层状化合物的混合物构成的固溶体、由 LiMPO_4 、 LiMVO_4 或 Li_2MSiO_4 (式中的M选自Co、Ni、Mn、Fe中的至少一种) 等表示的聚阴离子系化合物。而且,作为正极活性物质,可举出 LiFePO_4F 等

由 LiMPO_4F (M为过渡金属) 表示的羟磷锂铁石 (Tavorite) 系化合物、 LiFeBO_3 等由 LiMBO_3 (M为过渡金属) 表示的硼酸盐系化合物。作为正极活性物质使用的任何金属氧化物只要将上述的各组成式作为基本组成即可, 将基本组成中含有的金属元素以其它金属元素进行了置换的物质也能用作正极活性物质。另外, 作为正极活性物质, 也能够使用不含有助于充放电的锂离子的正极活性物质材料, 例如硫单质、将硫和碳复合化的化合物、 TiS_2 等金属硫化物、 V_2O_5 、 MnO_2 等氧化物、聚苯胺和蒽醌以及在化学结构中含有这些芳香族的化合物、共轭二乙酸系有机物等共轭系材料、其他公知的材料。而且, 也可以采用具有硝基氧、氮氧自由基 (nitronyl nitroxide)、加尔万氧基、苯氧基等稳定的自由基的化合物作为正极活性物质。在使用不含锂的正极活性物质材料的情况下, 需要利用公知的方法向正极和/或负极预先添加离子。在此, 要想添加该离子, 只要使用金属或含有该离子的化合物即可。

[0088] 导电助剂是为了提高电极的导电性而添加的。因此, 在电极的导电性不足的情况下, 只要任意添加导电助剂即可, 在电极的导电性足够优异的情况下, 也可以不添加。作为导电助剂, 只要是化学惰性的电子高导体即可, 可例示作为碳质微粒的炭黑、石墨、乙炔黑、科琴黑 (注册商标)、气相法碳纤维 (Vapor Grown Carbon Fiber) 以及各种金属粒子等。能够将这些导电助剂单独添加或将两种以上组合添加至活性物质层。

[0089] 活性物质层中的导电助剂的配合比例按质量比优选为活性物质: 导电助剂 = 1: 0.005~1: 0.5, 更优选为 1: 0.01~1: 0.2, 进一步优选为 1: 0.03~1: 0.1。这是因为如果导电助剂过少则不能形成效率好的导电通路, 另外, 如果导电助剂过多则活性物质层的成型性变差, 而且电极的能量密度变低。

[0090] 粘结剂发挥将活性物质或导电助剂束缚在集电体的表面、维持电极中的导电网络的作用。作为粘结剂, 能够例示聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟橡胶等含氟树脂、聚丙烯、聚乙烯等热塑性树脂、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等酰亚胺系树脂、含有烷氧基硅烷基的树脂、聚(甲基)丙烯酸等丙烯酸系树脂、苯乙烯丁二烯橡胶 (SBR)、羧甲基纤维素、海藻酸钠、海藻酸铵等海藻酸盐、水溶性纤维素酯交联物、淀粉-丙烯酸接枝聚合物。这些粘结剂可以单独采用或采用多个。

[0091] 另外, 也可以将国际公开第 2016/063882 号所公开的聚丙烯酸或聚甲基丙烯酸等含有羧基的聚合物以二胺等多胺进行交联而成的交联聚合物用作粘结剂。

[0092] 作为交联聚合物所使用的二胺, 可举出乙二胺、丙二胺、六亚甲基二胺等亚烷基二胺; 1,4-二氨基环己烷、1,3-二氨基环己烷、异佛尔酮二胺、双(4-氨基环己基)甲烷等饱和碳环二胺; 间苯二胺、对苯二胺、4,4'-二氨基二苯甲烷、4,4'-二氨基二苯醚、双(4-氨基苯基)砜、联苯胺、邻甲苯胺、2,4-甲苯二胺、2,6-甲苯二胺、二甲苯二胺、萘二胺等芳香族二胺。

[0093] 活性物质层中的粘结剂的配合比例按质量比优选为活性物质: 粘结剂 = 1: 0.001~1: 0.3, 更优选为 1: 0.005~1: 0.2, 进一步优选为 1: 0.01~1: 0.15。这是因为如果粘结剂过少则电极的成型性降低, 另外, 如果粘结剂过多则电极的能量密度变低。

[0094] 负极具有集电体和粘结于集电体的表面的负极活性物质层。对于集电体, 只要适当适宜采用正极中说明的集电体即可。负极活性物质层含有负极活性物质, 以及根据需要含有导电助剂和/或粘结剂。

[0095] 作为负极活性物质, 可以仅采用本发明的含 Al 和 O 的硅材料, 也可以同时采用本发

明的含Al和O的硅材料以及公知的负极活性物质。也可以使用将本发明的含Al和O的硅材料以碳进行被覆而成的物质作为负极活性物质。

[0096] 在作为本发明的含Al和O的硅材料的一个方式的进行了碳被覆的含Al和O的硅材料中,C质量%($W_c\%$)优选满足 $0 < W_c \leq 30$,更优选满足 $1 \leq W_c \leq 20$,进一步优选满足 $2 \leq W_c \leq 15$,特别优选满足 $5 \leq W_c \leq 10$ 。

[0097] 对于负极使用的导电助剂和粘结剂,只要适当适宜采用与正极中所说明的导电助剂和粘结剂同样的配合比例即可。

[0098] 要想在集电体的表面形成活性物质层,只要使用辊涂法、模涂法、浸涂法、刮刀法、喷涂法、幕涂法等以往公知的方法在集电体的表面涂敷活性物质即可。具体来说,将活性物质、溶剂以及根据需要的粘结剂和/或导电助剂混合,制备浆料。作为上述溶剂,可例示N-甲基-2-吡咯烷酮、甲醇、甲基异丁基酮、水。将该浆料涂敷到集电体的表面后,进行干燥。为了提高电极密度,也可以在干燥后将其进行压缩。

[0099] 电解液含有非水溶剂和溶解于非水溶剂的电解质。

[0100] 作为非水溶剂,可使用环状酯类、链状酯类、醚类等。作为环状酯类,可例示碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、氟代碳酸乙烯酯、伽玛丁内酯、碳酸亚乙烯酯、2-甲基-伽玛丁内酯、乙酰基-伽玛丁内酯、伽玛戊内酯。作为链状酯类,可例示碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丁酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、丙酸烷基酯、丙二酸二烷基酯、乙酸烷基酯等。作为醚类,可例示四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,4-二恶烷、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1,2-二丁氧基乙烷。作为非水溶剂,可以采用上述具体的溶剂的化学结构中一部分或全部的氢置换为氟而成的化合物。

[0101] 作为电解质,可例示 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等锂盐。

[0102] 作为电解液,可例示在氟代碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯等非水溶剂中以0.5mol/L至3mol/L程度的浓度溶解了 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 等锂盐而成的溶液。

[0103] 隔离物将正极与负极隔离,防止两极的接触引起的短路且使锂离子通过。作为隔离物,可举出使用聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚芳酰胺(Aromatic polyamide)、聚酯、聚丙烯腈等合成树脂、纤维素、直链淀粉等多糖类、丝蛋白、角蛋白、木质素、软木脂等天然高分子、陶瓷等电绝缘性材料中的1种或多种材料的多孔体、无纺布、织布等。另外,隔离物也可以是多层结构。

[0104] 接下来,说明锂离子二次电池的制造方法。

[0105] 根据需要使正极和负极夹持隔离物而制成电极体。电极体可以制成将正极、隔离物以及负极重叠的层叠型、或者将正极、隔离物以及负极卷绕的卷绕型的任意类型。也可以是,使用集电用导线等将从正极的集电体和负极的集电体至通往外部的正极端子和负极端子之间进行连接后,向电极体添加电解液而制成锂离子二次电池。另外,本发明的锂离子二次电池只要在与电极中含有的活性物质的种类相适应的电压范围内执行充放电即可。

[0106] 本发明的锂离子二次电池的形状没有特别限制,能够采用圆筒型、方型、硬币型、层压型等各种形状。

[0107] 本发明的锂离子二次电池可以搭载于车辆。车辆只要是其动力源的全部或者一部分使用锂离子二次电池产生的电能的车辆即可,例如,可以是电动车辆、混合动力车辆等。

在向车辆搭载锂离子二次电池的情况下,可以将多个锂离子二次电池串联而制成电池组。作为搭载锂离子二次电池的设备,除了车辆以外,可举出个人计算机、便携通信设备等利用电池驱动的各种家电产品、办公设备、工业设备等。而且,本发明的锂离子二次电池可以用于风力发电、太阳光发电、水力发电以及其它电力系统的蓄电装置和电力平滑化装置、船舶等动力和/或辅机类的电力供应源、飞机、宇宙飞船等动力和/或辅机类的电力供应源、不使用电作为动力源的车辆的辅助电源、移动式的家庭用机器人的电源,系统备用电源、不间断电源装置的电源、电动车辆用充电站等当中的临时蓄积充电所需的电力的蓄电装置。

[0108] 以上,说明了本发明的实施方式,但本发明不限于上述实施方式。在不脱离本发明的主旨的范围内,能够以施加了本领域技术人员能进行的变更、改进等的各种方式进行实施。

[0109] 实施例

[0110] 以下示出实施例和比较例等,更具体地说明本发明。此外,本发明不限于这些实施例。

[0111] (实施例1)

[0112] 如下所述,制造出实施例1的含Al和O的硅材料和锂离子二次电池。

[0113] a) 工序

[0114] 将Ca、Al以及Si称量至碳坩埚。Ca和Si的元素组成比为1:2,Al的添加量相对于Ca、Al以及Si的整体质量为1%。利用氩气体气氛下的高频感应加热装置,将碳坩埚在1300℃附近进行加热而制成含有Ca、Al以及Si的熔液。通过将上述熔液注入于规定的铸模使其冷却而成为固体。将该固体粉碎成粉末状后,提供给b) 工序。

[0115] b) 工序

[0116] 在氮气体气氛下,在0℃的17wt%盐酸中加入在a) 工序中得到的粉末状的固体并进行搅拌。过滤反应液,用蒸馏水和甲醇清洗残渣,再在室温进行减压干燥,得到含Al和O的硅材料的前体。

[0117] c) 工序

[0118] 将含Al和O的硅材料的前体在氮气体气氛下以900℃加热1小时,制造出实施例1的含Al和O的硅材料。

[0119] 使用实施例1的含Al和O的硅材料,如下所述,制造出实施例1的负极和实施例1的锂离子二次电池。

[0120] 将重均分子量为80万的聚丙烯酸溶解至N-甲基-2-吡咯烷酮中,制造出含有10质量%的聚丙烯酸的聚丙烯酸溶液。另外,将0.2g (1.0mmol) 的4,4'-二氨基二苯甲烷溶解至0.4mL的N-甲基-2-吡咯烷酮中,制造出4,4'-二氨基二苯甲烷溶液。在搅拌条件下,在7mL (以丙烯酸单体来换算,相当于9.5mmol) 的聚丙烯酸溶液中滴入全部量的4,4'-二氨基二苯甲烷溶液,将得到的混合物在室温搅拌30分钟。然后,使用迪安-斯塔克(Dean-Stark)装置将混合物在130℃搅拌3小时使其进行脱水反应,从而制造出粘结剂溶液。

[0121] 将作为负极活性物质的实施例1的含Al和O的硅材料72.5质量份、作为导电助剂的乙炔黑13.5质量份、作为粘结剂的固体成分为14质量份的量的上述粘结剂溶液、以及适量的N-甲基-2-吡咯烷酮混合,制造出浆料。准备铜箔作为负极用集电体。使用刮刀,在该铜箔的表面将上述浆料涂敷成膜状。通过将涂敷有浆料的铜箔以80℃干燥15分钟,除去N-甲基-

2-吡咯烷酮。然后,进行加压并在使用真空泵的减压气氛下以180℃加热30分钟,由此制造出形成有负极活性物质层的实施例1的负极。

[0122] 将作为正极活性物质的 $\text{LiNi}_{82/100}\text{Co}_{15/100}\text{Al}_{3/100}\text{O}_2$ 96质量份、作为导电助剂的乙炔黑2质量份、作为粘结剂的聚偏氟乙烯2质量份、以及适量的N-甲基-2-吡咯烷酮混合,制造出浆料。准备铝箔作为正极用集电体。使用刮刀,在该铝箔的表面将上述浆料涂敷成膜状。通过将涂敷有浆料的铝箔以80℃干燥20分钟,除去N-甲基-2-吡咯烷酮。然后,进行加压并在使用真空泵的减压气氛下以120℃加热6小时,由此制造出正极活性物质层被形成于集电体的表面的正极。

[0123] 准备聚乙烯制多孔膜作为隔离物。另外,将在将氟代碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯以体积比19:81混合后的混合溶剂中溶解2mol/L浓度的 LiPF_6 而成的溶液作为电解液。

[0124] 按实施例1的负极、隔离物、正极顺序进行层叠,制成层叠体。将该层叠体和电解液收纳在层压膜制成的袋中,并将袋密封,制造出实施例1的锂离子二次电池。

[0125] (比较例1)

[0126] 除了在a)工序中不添加Al以外,通过与实施例1同样的方法,制造出比较例1的硅材料、比较例1的负极、比较例1的锂离子二次电池。

[0127] (评价例1)

[0128] 使用电感耦合等离子体发光分析装置(ICP-AES),对实施例1的含Al和O的硅材料与比较例1的硅材料进行了元素分析。元素分析的结果是,实施例1的含Al和O的硅材料中的Al质量%为0.25%、Fe质量%为0%,比较例1的硅材料中的Al质量%为0%、Fe质量%为0%。

[0129] (评价例2)

[0130] 在25℃的恒温层中,将实施例1的锂离子二次电池的SOC(State of Charge;荷电状态)调整为15%。然后,以1C速率的恒定电流使该锂离子二次电池放电10秒钟。用放电前后的电压的变化量除以电流值,算出电阻。对比较例1的锂离子二次电池也进行同样的试验。

[0131] 实施例1的锂离子二次电池的电阻为3.3Ω,比较例1的锂离子二次电池的电阻为3.6Ω。这证实了通过使用含Al和O的硅材料会使锂离子二次电池的电阻下降。

[0132] (实施例2)

[0133] 如下所述,制造出实施例2的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0134] a) 工序

[0135] 将Ca、Al以及Si称量至碳坩埚。Ca和Si的元素组成比为1:2,Al的添加量相对于Ca、Al以及Si的整体质量为1%。利用氩气体气氛下的高频感应加热装置,将碳坩埚在1300℃附近进行加热而制成含有Ca、Al以及Si的熔液。通过将上述熔液注入于规定的铸模使其冷却而成为固体。将该固体粉碎成粉末状后,提供给b)工序。

[0136] b) 工序

[0137] 在氮气体气氛下,在0℃的17wt%盐酸中加入在a)工序中得到的粉末状的固体并进行搅拌。过滤反应液,用蒸馏水和甲醇清洗残渣,再在室温进行减压干燥,得到含Al和O的硅材料的前体。

[0138] c) 工序

[0139] 将含Al和O的硅材料的前体在氮气体气氛下以900℃加热1小时,制造出实施例2的含Al和O的硅材料。

[0140] 使用实施例2的含Al和O的硅材料,如下所述,制造出实施例2的负极和实施例2的锂离子二次电池。

[0141] 将重均分子量为80万的聚丙烯酸溶解至N-甲基-2-吡咯烷酮中,制造出含有10质量%的聚丙烯酸的聚丙烯酸溶液。另外,将0.2g (1.0mmol) 的4,4'-二氨基二苯甲烷溶解至0.4mL的N-甲基-2-吡咯烷酮中,制造出4,4'-二氨基二苯甲烷溶液。在搅拌条件下,在7mL (以丙烯酸单体来换算,相当于9.5mmol) 的聚丙烯酸溶液中滴入全部量的4,4'-二氨基二苯甲烷溶液,将得到的混合物在室温搅拌30分钟。然后,使用迪安-斯塔克装置将混合物在130℃搅拌3小时使其进行脱水反应,从而制造出粘结剂溶液。

[0142] 将作为负极活性物质的实施例2的含Al和O的硅材料72.5质量份、作为导电助剂的乙炔黑13.5质量份、作为粘结剂的固体成分为14质量份的量的上述粘结剂溶液、以及适量的N-甲基-2-吡咯烷酮混合,制造出浆料。准备铜箔作为负极用集电体。使用刮刀,在该铜箔的表面将上述浆料涂敷成膜状。通过将涂敷有浆料的铜箔以80℃干燥15分钟,除去N-甲基-2-吡咯烷酮。然后,进行加压并在使用真空泵的减压气氛下以180℃加热30分钟,由此制造出形成有负极活性物质层的实施例2的负极。

[0143] 将实施例2的负极截断为直径11mm,作为评价电极。将厚度500μm的金属锂箔截断为直径13mm,作为对电极。作为隔离物,准备玻璃过滤器(Hoechst Celanese公司)和单层聚丙烯celgard2400(Polypore株式会社)。另外,准备在将碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以体积比1:1混合后的混合溶剂中溶解1mol/L的浓度的LiPF₆而成的电解液。按照对电极、玻璃过滤器、celgard2400、评价电极的顺序,利用对电极和评价电极夹持2种隔离物而制成电极体。将该电极体收纳于硬币型电池壳体CR2032(宝泉株式会社),进而注入电解液,得到硬币型电池。将其作为实施例2的锂离子二次电池。

[0144] (实施例3)

[0145] 除了增大了制造规模这一点、以及在c)工序之后增加了以下的碳被覆工序,将被覆有碳的含Al和O的硅材料作为实施例3的含Al和O的硅材料,将其用作负极活性物质这一点以外,通过与实施例2同样的方法制造出实施例3的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0146] • 碳被覆工序

[0147] 将经过了c)工序的含Al和O的硅材料置于回转窑型的反应器中,在通入丙烷-氩混合气体的情况下以880℃、滞留时间为60分钟的条件进行热CVD,得到被覆有碳的含Al和O的硅材料。

[0148] (实施例4)

[0149] 准备含有Al和Fe作为杂质的粉末状的CaSi₂。使用ICP-AES对该CaSi₂进行了元素分析,结果是Ca:38质量%、Si:57质量%、Fe:4质量%、Al:1质量%。

[0150] 除了使用该CaSi₂实施b)工序以下的工序以外,通过与实施例3同样的方法,制造出实施例4的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0151] (比较例2)

[0152] 除了在a)工序中不添加Al以外,通过与实施例2同样的方法,制造出比较例2的硅

材料、负极以及锂离子二次电池。

[0153] (比较例3)

[0154] 除了在a)工序中不添加Al而是添加Fe以外,通过与实施例2同样的方法,制造出比较例3的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0155] 此外,a)工序中的Fe以相对于Ca、Fe以及Si的整体质量为4%的量进行添加。

[0156] (评价例3)

[0157] 使用荧光X射线分析装置(XRF)对实施例2~实施例4的含Al和O的硅材料、以及比较例2和比较例3的硅材料进行了元素分析。另外,使用氧氮氢分析装置对实施例2~实施例4的含Al和O的硅材料、以及比较例2和比较例3的硅材料进行了以氧为对象的元素分析。而且,使用碳硫分析装置对被覆有碳的实施例3和实施例4的含Al和O的硅材料进行了以碳为对象的元素分析。

[0158] 将这些元素分析的结果以质量%在表1中示出。在实施例2、实施例3、比较例2中存在少量的Fe是因为在作为原料的金属中含有Fe作为杂质。另外,所有硅材料中含有的O、Ca以及Cl来自于制造中使用的溶剂(水)、原料、酸的阴离子等。

[0159] [表1]

[0160]

	Si	O	C	Fe	Al	Ca	Cl
实施例2	83.1	14.5	-	0.14	0.37	0.22	1.63
实施例3	77	15.9	5.8	0.18	0.28	0.14	0.69
实施例4	69.1	16.9	8	5	0.2	0.3	0.5
比较例2	83.2	14.2	-	0.02	0	0.91	1.49
比较例3	72.3	17.5	-	4.9	0	0.61	1.67

[0161] (评价例4)

[0162] 利用粉末X射线衍射装置测定了实施例2的含Al和O的硅材料的X射线衍射。其结果是,从实施例2的含Al和O的硅材料的X射线衍射图中能够确认到来自于硅微晶的峰。

[0163] (评价例5)

[0164] 对于实施例2~实施例4、比较例2以及比较例3的锂离子二次电池,进行以电流0.2mA放电至0.01V、然后以电流0.2mA充电至0.8V的初次充放电。

[0165] 进而,对于初次充放电后的实施例2、比较例2以及比较例3的锂离子二次电池,进行多次以电流0.5mA放电至0.01V、然后以电流0.5mA充电至1.0V的充放电循环。

[0166] 通过以下各式算出初始效率和容量维持率。

[0167] 初始效率(%) = $100 \times (\text{初次充电容量}) / (\text{初次放电容量})$

[0168] 容量维持率(%) = $100 \times (\text{各循环时的充电容量}) / (\text{第1次循环的充电容量})$

[0169] 将初次放电容量、初次充电容量以及初始效率的结果与元素分析的结果的一部分一起在表2中示出。另外,在图2中示出容量维持率的结果(N=2)。

[0170] [表2]

	C	Fe	Al	初次放电容量 (mAh/g)	初次充电容量 (mAh/g)	初始效率 (%)
[0171] 实施例 2	—	0.14	0.37	2087	1686	80.8
实施例 3	5.8	0.18	0.28	2005	1641	81.8
实施例 4	8	5	0.2	1835	1442	78.6
比较例 2	—	0.02	0	2058	1661	80.7
比较例 3	—	4.9	0	1777	1336	75.2

[0172] 根据表2的结果可以说,由于Fe的存在,因而初次放电容量、初次充电容量以及初始效率变低。另外,根据图2的结果可以说,从容量维持率的观点来看,优选存在Al或Fe。从这些结果综合考虑,可以认为,在本发明的含Al和O的硅材料中,优选Fe的存在量少,优选Al的存在量多。

[0173] (实施例5)

[0174] 如下所述,制造出实施例5的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0175] a) 工序

[0176] 将Ca、Al以及Si称量至碳坩埚。Ca和Si的元素组成比为1:2,Al的添加量相对于Ca、Al以及Si的整体质量为0.1%。利用氩气体气氛下的高频感应加热装置,将碳坩埚在1300℃附近进行加热而制成含有Ca、Al以及Si的熔液。通过将上述熔液注入于规定的铸模使其冷却而成为固体。将该固体粉碎成粉末状后,提供给b) 工序。

[0177] b) 工序

[0178] 在氮气体气氛下,在0℃的17wt%盐酸中加入在a) 工序中得到的粉末状的固体并进行搅拌。过滤反应液,用蒸馏水和甲醇清洗残渣,再在室温进行减压干燥,得到含Al和O的硅材料的前体。

[0179] c) 工序

[0180] 将含Al和O的硅材料的前体在氮气体气氛下以900℃加热1小时,制造出实施例5的含Al和O的硅材料。

[0181] 使用实施例5的含Al和O的硅材料,如下所述,制造出实施例5的负极和实施例5的锂离子二次电池。

[0182] 将重均分子量为80万的聚丙烯酸溶解至N-甲基-2-吡咯烷酮中,制造出含有10质量%的聚丙烯酸的聚丙烯酸溶液。另外,将0.2g (1.0mmol) 的4,4'-二氨基二苯甲烷溶解至0.4mL的N-甲基-2-吡咯烷酮中,制造出4,4'-二氨基二苯甲烷溶液。在搅拌条件下,在7mL (以丙烯酸单体来换算,相当于9.5mmol) 的聚丙烯酸溶液中滴入全部量的4,4'-二氨基二苯甲烷溶液,将得到的混合物在室温搅拌30分钟。然后,使用迪安-斯塔克装置将混合物在130℃搅拌3小时使其进行脱水反应,从而制造出粘结剂溶液。

[0183] 将作为负极活性物质的实施例5的含Al和O的硅材料72.5质量份、作为导电助剂的乙炔黑13.5质量份、作为粘结剂的固体成分为14质量份的量的上述粘结剂溶液、以及适量的N-甲基-2-吡咯烷酮混合,制造出浆料。准备铜箔作为负极用集电体。使用刮刀,在该铜箔的表面将上述浆料涂敷成膜状。通过将涂敷有浆料的铜箔以80℃干燥15分钟,除去N-甲基-2-吡咯烷酮。然后,进行加压并在使用真空泵的减压气氛下以180℃加热30分钟,由此制造出形成有负极活性物质层的实施例5的负极。

[0184] 将实施例5的负极截断为直径11mm,作为评价电极。将厚度500 μ m的金属锂箔截断为直径13mm,作为对电极。作为隔离物,准备玻璃过滤器(Hoechst Celanese公司)和单层聚丙烯celgard2400(Polypore株式会社)。另外,准备在将碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯以体积比1:1混合后的混合溶剂中溶解1mol/L的浓度的LiPF₆而成的电解液。按照对电极、玻璃过滤器、celgard2400、评价电极的顺序,利用对电极和评价电极夹持2种隔离物而制成电极体。将该电极体收纳于硬币型电池壳体CR2032(宝泉株式会社),进而注入电解液,得到硬币型电池。将其作为实施例5的锂离子二次电池。

[0185] (实施例6)

[0186] 除了在a)工序中Al的添加量相对于Ca、Al以及Si的整体质量为0.3%以外,通过与实施例5同样的方法,制造出实施例6的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0187] (实施例7)

[0188] 除了在a)工序中Al的添加量相对于Ca、Al以及Si的整体质量为0.5%以外,通过与实施例5同样的方法,制造出实施例7的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0189] (实施例8)

[0190] 除了在a)工序中Al的添加量相对于Ca、Al以及Si的整体质量为1%以外,通过与实施例5同样的方法,制造出实施例8的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0191] (实施例9)

[0192] 除了在a)工序中增加了以下的退火工序以外,通过与实施例8同样的方法,制造出实施例9的含Al和O的硅材料、负极以及锂离子二次电池。

[0193] • 退火工序

[0194] 将冷却后的含有Ca、Al以及Si的固体在氮气氛下以900℃加热24小时,然后进行冷却。将冷却后的含有Ca、Al以及Si的固体粉碎成粉末状后,提供给b)工序。

[0195] (评价例6)

[0196] 通过与评价例3同样的方法,对实施例5~实施例9的含Al和O的硅材料进行了元素分析。将这些元素分析的结果以质量%在表3中示出。在各实施例的含Al和O的硅材料中存在少量的Fe是因为在作为原料的金属中含有Fe作为杂质。另外,各实施例的含Al和O的硅材料中含有的Cl、Ca、C以及O来自于制造中使用的酸的阴离子、原料、碳坩埚、溶剂(水)等。

[0197] [表3]

	制造方法的特征	S i	C l	C a	A l	F e	C	O
[0198]	实施例5	添加0.1%的Al	82.15	1.21	0.29	0.16	0.01	2.53
	实施例6	添加0.3%的Al	82.62	1.26	0.25	0.24	0.01	1.66
	实施例7	添加0.5%的Al	82.38	1.26	0.19	0.29	0.01	1.35
	实施例8	添加1%的Al	82.97	1.22	0.13	0.32	0.12	0.64
	实施例9	添加1%的Al 退火	81.99	1.17	0.34	0.49	0.14	0.67

[0199] 根据表3能够确认,随着a)工序中的Al的添加量的增加,含Al和O的硅材料中的Al含量也会增加。但是可知,相对于a)工序中的Al的添加量的增加比例,含Al和O的硅材料中的Al含量的增加比例低。根据这些结果可以认为,a)工序中添加的Al的一部分在b)工序中

的酸处理中溶解于酸溶液而被除去了。

[0200] 另外,根据实施例8和实施例9的结果可知,通过在a)工序中增加退火工序,含Al和O的硅材料中的Al含量增加。可以推测,通过退火工序,比较多的Al与 CaSi_2 的Si发生置换而形成了 $\text{CaSi}_{2-x}\text{Al}_x$ 这一置换型固溶体,避免了在b)工序中的酸处理中被除去。

[0201] (评价例7)

[0202] 对于实施例5~实施例9的锂离子二次电池,进行以电流0.2mA放电至0.01V、然后以电流0.2mA充电至1.0V的初次充放电。

[0203] 进而,对于初次充放电后的实施例5~实施例9的锂离子二次电池,进行50次以电流0.5mA放电至0.01V、然后以电流0.5mA充电至1.0V的充放电循环。

[0204] 另外,对于实施例5~实施例9的锂离子二次电池,进行以电流0.2mA放电至0.01V、然后以电流0.2mA充电至0.8V的初次充放电。

[0205] 通过以下各式算出初始效率和容量维持率。

[0206] 初始效率(%) = $100 \times (\text{初次充电容量}) / (\text{初次放电容量})$

[0207] 容量维持率(%) = $100 \times (50\text{次循环时的充电容量}) / (\text{第1次循环的充电容量})$

[0208] 将初次放电容量、初次充电容量(1.0V和0.8V)、初始效率(1.0V和0.8V)、容量维持率的结果与Al质量%的结果一起在表4和表5中示出。

[0209] [表4]

	Al质量%	初次放电容量 (mAh/g)	初次充电容量 (1.0V) (mAh/g)	初次充电容量 (0.8V) (mAh/g)
[0210] 实施例5	0.16	2041	1740	1671
实施例6	0.24	2081	1772	1704
实施例7	0.29	2203	1890	1816
实施例8	0.32	2167	1849	1776
实施例9	0.49	2210	1888	1814

[0211] [表5]

	Al质量%	初始效率 (1.0V) (%)	初始效率 (0.8V) (%)	容量维持率 (%)
[0212] 实施例5	0.16	85.3	81.9	62
实施例6	0.24	85.1	81.9	62
实施例7	0.29	85.8	82.4	68
实施例8	0.32	85.3	81.9	68
实施例9	0.49	85.4	82.1	65

[0213] 根据表4可以说,特别是实施例7~实施例9的锂离子二次电池表现出了优异的初次充放电容量。根据表5可以说,实施例5~实施例9的锂离子二次电池表现出了同等的初始效率,表现出了同等的容量维持率。从容量维持率的观点来看,可以说,尤其实施例7~实施例9的锂离子二次电池是优异的。

[0214] 根据以上的结果可以说,本发明的含Al和O的硅材料中的Al质量%($W_{\text{Al}}\%$)在0.25%以上是特别适宜的。

[0215] (实施例10)

[0216] a) 工序

[0217] 将Ca、Al以及Si称量至碳坩埚。Ca和Si的元素组成比为1:2, Al的添加量相对于Ca、Al以及Si的整体质量为1%。利用氩气体气氛下的高频感应加热装置, 将碳坩埚在1300℃附近进行加热而制成含有Ca、Al以及Si的熔液。通过将上述熔液注入规定的铸模使其冷却而成为固体。将该固体粉碎成粉末状后, 提供给b) 工序。

[0218] 此外, 使用ICP-AES对该粉末状的固体进行了元素分析, 结果是Ca:40.58质量%、Si:58.41质量%、Fe:0.08质量%、Al:0.91质量%。存在少量的Fe是因为在作为原料的金属中含有Fe作为杂质。

[0219] b) 工序

[0220] 在氮气体气氛下, 在0℃的17wt%盐酸中加入在a) 工序中得到的粉末状的固体并进行搅拌。过滤反应液, 用蒸馏水和甲醇清洗残渣, 再在室温进行减压干燥, 得到含Al和O的硅材料的前体。

[0221] c) 工序

[0222] 将含Al和O的硅材料的前体在氮气体气氛下以900℃加热1小时, 制造出含Al和O的硅材料。

[0223] • 碳被覆工序

[0224] 将经过了c) 工序的含Al和O的硅材料置于回转窑式的反应器中, 在通入丙烷-氩混合气体的情况下以880℃、滞留时间为60分钟的条件进行热CVD, 得到被覆有碳的含Al和O的硅材料。将被覆有碳的含Al和O的硅材料作为实施例10的含Al和O的硅材料。

[0225] (评价例8)

[0226] 通过与评价例3同样的方法, 对实施例10的含Al和O的硅材料进行了元素分析。这些元素分析的结果以质量%在表6中示出。

[0227] [表6]

[0228]

	Si	Ca	Fe	Al	Cl	C	O
实施例10	75.9	0.15	0.21	0.16	0.42	5.84	13.8

[0229] (评价例9)

[0230] 利用X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure:以下, 省略为XAFS)测定装置对实施例10的含Al和O的硅材料进行了以Al的k壳为对象的分析。在图3中示出得到的XAFS谱。从图3的XAFS谱中, 在1565~1570eV的范围内, 详细地说是在1566~1568eV的范围内观测到表示Al-O键的峰。

[0231] 这证实了本发明的含Al和O的硅材料中的Al的至少一部分是与氧结合的状态存在的。

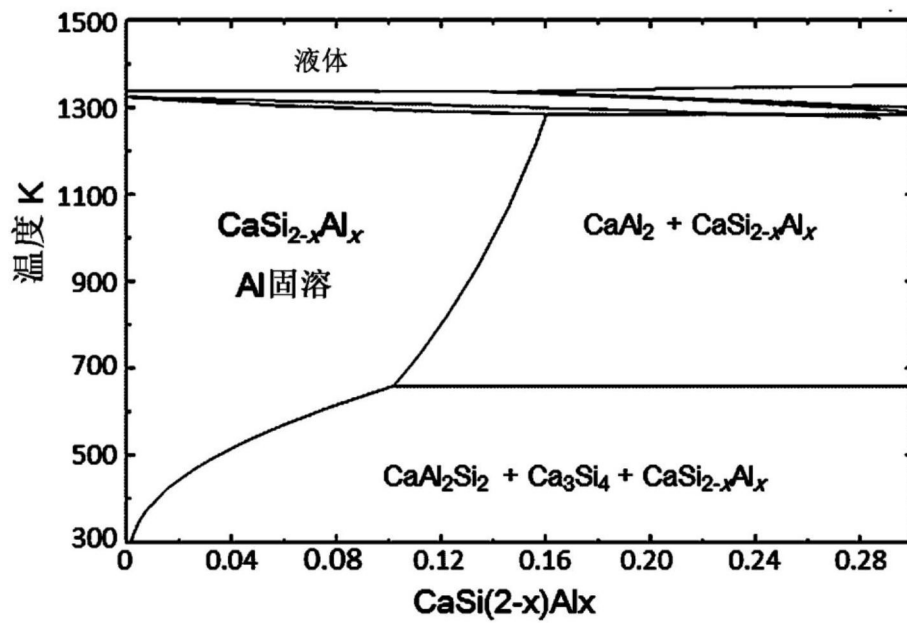


图1

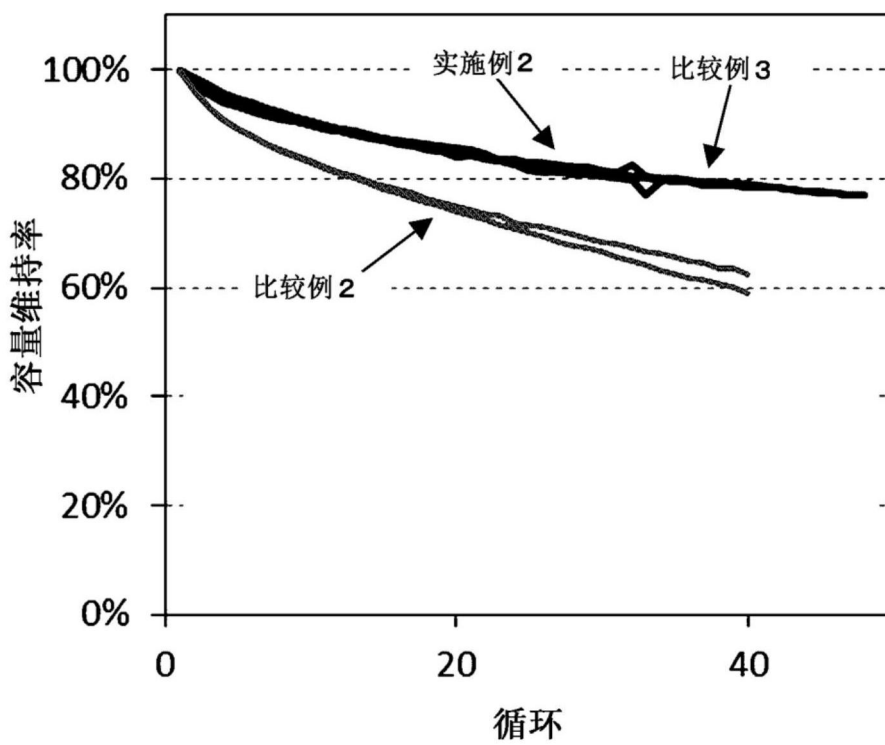


图2

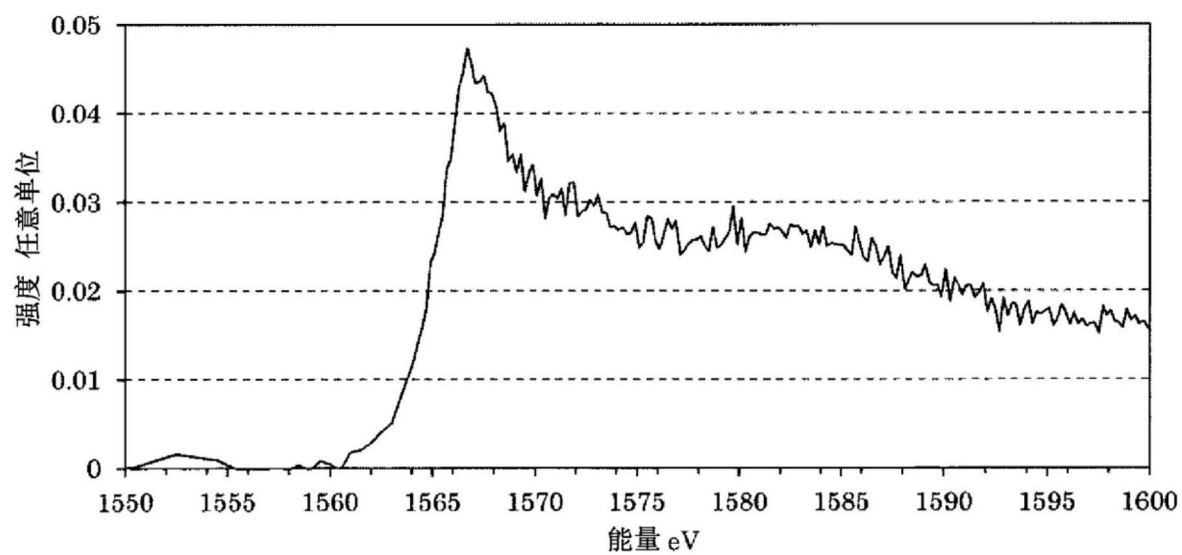


图3