



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109417168 B

(45) 授权公告日 2021. 11. 26

(21) 申请号 201780036498.9

(22) 申请日 2017.09.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 109417168 A

(43) 申请公布日 2019.03.01

(30) 优先权数据  
2016-205040 2016.10.19 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2018.12.12

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2017/035283 2017.09.28

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02018/074175 JA 2018.04.26

(73) 专利权人 株式会社大阪钛技术  
地址 日本兵库县

(72) 发明人 柏谷悠介

(74) 专利代理机构 北京德琦知识产权代理有限公司 11018

代理人 朴圣洁 王珍仙

(51) Int.Cl.  
H01M 4/485 (2006.01)  
C01B 33/027 (2006.01)  
C01B 33/12 (2006.01)  
H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/38 (2006.01)

(56) 对比文件  
JP 2003192327 A, 2003.07.09  
JP 2003192327 A, 2003.07.09  
CN 1246917 C, 2006.03.22  
US 2007122700 A1, 2007.05.31  
WO 2016009590 A1, 2016.01.21  
JP 2015133258 A, 2015.07.23  
CN 103168380 A, 2013.06.19  
CN 104471757 A, 2015.03.25

审查员 吴琼

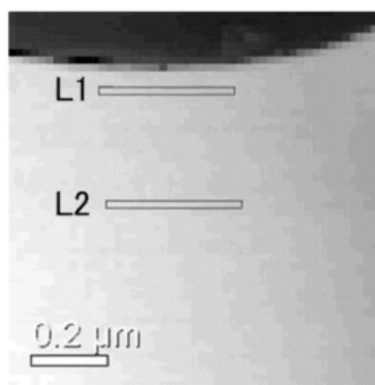
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

氧化硅系负极材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种能够尽可能避免起因于Li浓度分布不均匀的电池性能下降的氧化硅系负极材料。该氧化硅系负极材料为用 $SiLi_xO_y$ 表示平均组成的粉末,满足 $0.05 < x < y < 1.2$ 及平均粒径 $1 \mu m$ 以上。此外,当随机抽取10个该粉末粒子,并在各个粒子中测量从最表面起深度50nm的位置中的Li浓度L1和从最表面起深度400nm的位置中的Li浓度L2时,L1/L2在任一粒子中均满足 $0.8 < L1 < L2 < 1.2$ ,并且L2的标准偏差为0.1以下。



1. 一种氧化硅系负极材料,其为用 $\text{SiLi}_x\text{O}_y$ 表示平均组成的粉末,满足 $0.05 < x < y < 1.2$ 及平均粒径 $1\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下,

并且,当随机抽取10个该粉末粒子,并在各个粒子中测量从最表面起深度50nm的位置中的Li浓度L1和从最表面起深度400nm的位置中的Li浓度L2时,L1/L2在任一粒子中均满足 $0.8 < L1/L2 < 1.2$ ,并且L2的标准偏差为0.1以下,

所述Li浓度L1及所述Li浓度L2能够通过Li光谱强度与Si光谱强度之比来相对求出,所述Li光谱强度与Si光谱强度之比是通过进行粉末粒子的截面TEM观察并在各自的确定的深度位置中进行EELS测量而得到的比。

## 氧化硅系负极材料及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种形成Li离子二次电池的负极时使用的氧化硅系负极材料及其制造方法,更详细而言,涉及一种为了不可逆容量消除而掺杂Li的氧化硅系负极材料及其制造方法。

### 背景技术

[0002] 已知氧化硅( $\text{SiO}_x$ )为电容大且寿命特性优异的Li离子二次电池用负极材料。对于该氧化硅系负极材料来说,通过将经混合氧化硅粉末、导电助剂及粘合剂并浆化而成的材料涂布到由铜箔等构成的集电体上以作为薄膜状的负极。其中的氧化硅粉末例如通过如下的方法来获得:即,在对经加热二氧化硅与硅的混合物而生成的一氧化硅气体进行冷却并使之析出之后,进行微细破碎。已知由这种析出法制造的氧化硅粉末大量包含非晶部分,充放电时的体积变化缩小而提高循环特性。

[0003] 在这种氧化硅系负极材料中作为典型问题具有初始效率低的问题。这是在首次充电时生成对充放电没有贡献的不可逆容量的Li化合物而显著减少首次放电容量的现象,作为消除该现象的方法,已知有在氧化硅粉末中添加Li离子的Li掺杂。

[0004] 例如,在专利文献1中提出了一种固相法,即,在惰性气氛中或减压下加热并烧成氧化硅粉末与金属Li粉末的混合物或氧化硅粉末与Li化合物粉末的混合物。另外,在专利文献2中提出了一种气相法,即,在分别产生 $\text{SiO}$ 气体和Li气体之后混合两种气体、对其进行冷却并回收。在任一方法中,均能够期待通过事先生成作为对充放电没有贡献的不可逆容量的Li化合物而抑制在首次充放电时生成作为不可逆容量的Li化合物并提高初始效率。这就是不可逆容量消除处理。

[0005] 然而,在通过Li掺杂而接受不可逆容量消除处理的氧化硅系负极材料中,因Li的不均匀掺杂而导致电池性能下降的现象成为问题。

[0006] 即,在专利文献1所记载的固相法(烧成法)中,由于在烧成过程中通过粉末粒子的表面反应、即对氧化硅粉末粒子从其表面掺杂Li离子来进行Li掺杂,因此粉末粒子内部的Li浓度分布容易变得不均匀,特别是粒子表面的Li浓度很容易变高。此外,粉末组成的偏差也成为粉末粒子内部的Li浓度分布不均匀、特别是粒子表面的Li浓度分布不均匀的原因。

[0007] 另一方面,在专利文献2所记载的气相法(析出法)中,由于 $\text{SiO}$ 气体与Li气体的均匀混合、温度及分压的控制非常困难,因此无法避免混合气体的Li浓度分布不均匀乃至析出体的Li浓度分布不均匀。并且,由于析出体经粉碎而成为负极材料粉末,因此析出体的Li浓度不均匀成为负极材料粉末的粉末粒子之间的Li浓度分布不均匀的原因。

[0008] 无论是在粉末粒子的内部还是在粒子之间,当发生Li浓度分布不均匀的情况下,在Li浓度高的部分形成LiSi合金等的反应性高的富Li相。由于富Li相在前述的电极制作过程中与粘合剂或溶剂进行反应,因此该富Li相成为引起电池性能变差的原因。

[0009] 专利文献1:日本专利第4702510号公报

[0010] 专利文献2:日本专利第3852579号公报

## 发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种能够尽可能避免起因于Li浓度分布不均匀的电池性能下降的氧化硅系负极材料及其制造方法。

[0012] 如前所述,掺杂Li的氧化硅系负极材料的较大问题在于氧化硅粉末中的Li浓度分布不均匀。另外,氧化硅粉末中的Li浓度分布不均匀还具有粉末粒子中的Li浓度分布不均匀和粉末粒子间的Li浓度分布不均匀也是如前所述。

[0013] 本发明人认为,为了避免起因于Li浓度分布不均匀的电池性能下降,有必要消除氧化硅粉末中的两种Li浓度分布不均匀,即粉末粒子中的Li浓度分布不均匀和粉末粒子间的Li浓度分布不均匀,从而着眼于掺杂Li的氧化硅粉末的制造法。特别是,着眼于如专利文献2所记载的气相法(析出法)。

[0014] 在气相法(析出法)中,由SiO气体和Li气体制造出SiO与Li的混合物。作为最简单的方法,可以考虑单纯地混合SiO气体产生原料和Li气体产生原料并进行加热的方法。然而,该方法不会同时产生SiO气体和Li气体。只是优先产生蒸汽压高的Li气体。因此,无法获得均匀地混合SiO和Li而成的材料。

[0015] 作为其他气相法(析出法),可以考虑通过在减压下加热Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等硅酸锂为代表的Li与Si的复合化合物而同时产生SiO气体和Li气体。然而,如果是单独的硅酸锂通过减压下的加热也不会产生气体。但是,这样的硅酸锂,在Si特别是Si单质共存的情况下,因减压下的加热而同时产生SiO气体和Li气体,其结果,产生气体为均匀地混合SiO和Li而成的气体,通过冷却该产生气体并使之析出,从而获得均匀地混合SiO和Li而成的材料。

[0016] 如果粉碎均匀地混合SiO和Li而成的材料,则该含Li的SiO粉末成为同时消除了粉末粒子间的Li浓度分布不均匀和各个粉末粒子中的Li浓度分布不均匀的负极材料。在Si单质的共存下从硅酸锂同时产生SiO气体和Li气体的理由可推断为硅酸锂被Si单质还原。

[0017] 本发明的氧化硅系负极材料是以这样的见解为基础开发出的,其特征在于,该氧化硅系负极材料为用SiLi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>表示平均组成的粉末,满足 $0.05 < x < y < 1.2$ 及平均粒径1 $\mu$ m以上,并且当随机抽取10个该粉末粒子,并在各个粒子中测量从最表面起深度50nm的位置中的Li浓度L1和从最表面起深度400nm的位置中的Li浓度L2时,L1/L2在任一粒子中均满足 $0.8 < L1/L2 < 1.2$ ,并且L2的标准偏差为0.1以下。

[0018] 在本发明的氧化硅系负极材料中,各粒子的从最表面起深度50nm的位置中的Li浓度L1是指粒子表面的Li浓度,从最表面起深度400nm的位置中的Li浓度L2是指粒子内部的Li浓度。在随机抽取的10个粒子中满足 $0.8 < L1/L2 < 1.2$ 是指从粒子表面至内部的Li浓度均匀,即粒子中的Li浓度分布不均匀被消除。另外,10个粒子间的L2的标准偏差为0.1以下是指10个粒子间的Li浓度分布不均匀被消除。因此,能够有效地避免起因于Li浓度分布不均匀的电池性能下降。

[0019] 在随机抽取的10个粒子中,只要一个粒子不满足 $0.8 < L1/L2 < 1.2$ 的情况下,有可能因粒子中的Li浓度分布不均匀而出现富Li相,因反应性降低而无法获得电池性能高的粉末。在L2的标准偏差大于0.1的情况下,有可能因粒子间的Li浓度分布不均匀而在粒子中出现富Li相,因反应性降低而无法获得电池性能高的粉末。

[0020] Li浓度L1及L2能够通过Li光谱强度与Si光谱强度之比来相对求出,其中,该Li光谱强度与Si光谱强度之比是通过进行粉末粒子的截面TEM观察并在各自的确定的深度位置

中例如对纵20nm、横400nm的范围进行EELS测量而得到的比。

[0021] 对于作为粉末的平均组成的 $\text{SiLi}_x\text{O}_y$ 而言,如果 $x$ 过小则无法充分获得Li添加效果。在 $x$ 为 $y$ 以上的情况下生成LiSi合金,粉末的反应性变大。在 $y$ 过大的情况下粉末的充放电容量降低。因此设为 $0.05 < x < y < 1.2$ 。各自的元素比可通过ICP发光分光法及红外线吸收法来测量。

[0022] 对于粉末粒子的平均粒径而言,将粒子内部的Li浓度 $L_2$ 规定为从最表面起深度400nm的位置中的Li浓度,因此如果平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ ,则有可能 $L_2$ 无法代表粒子内部的Li浓度, $L_1/L_2$ 的可靠度下降,从而将平均粒径设为 $1\mu\text{m}$ 以上。虽然并不特别规定平均粒径的上限,但由于在平均粒径较大的情况下难以进行电极涂布,并且容易引起因充放电的膨胀收缩而导致的裂纹、性能变差,因此优选平均粒径为 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0023] 本发明的氧化硅系负极材料的制造方法为如下的方法:即,通过加热含有Si、O及Li的原料,从该原料同时产生SiO气体和Li气体,并且在同一面上冷却这些气体并进行回收。

[0024] 在本发明的氧化硅系负极材料的制造方法中,通过从原料同时产生SiO气体和Li气体,并且在同一面上冷却同时产生的SiO气体和Li气体并进行回收,从而获得均匀地混合SiO和Li而成的析出物。如果该析出物经粉碎而成为粉末,则能够获得不仅消除粉末粒子间的Li浓度分布不均匀而且消除各个粒子中的Li浓度分布不均匀的粉末。

[0025] 含有Si、O及Li的原料具体为部分Si以Si单质存在且Li以硅酸锂存在的含Si及硅酸锂原料。如果使用该原料,则通过在Si单质共存的状态下加热硅酸锂而从该硅酸锂同时产生SiO气体和Li气体。

[0026] 含Si及硅酸锂原料典型地为Si单质与硅酸锂的混合物或者Si单质、硅酸锂和Si氧化物的混合物。Si氧化物为了调整O量等为目的而含有,为 $\text{SiO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 等的 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )。如果用通式表示硅酸锂则为 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ ,具体而言例如为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ( $x=1, y=2$ )、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  ( $x=1, y=1$ )、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ( $x=2, y=1$ )、 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $x=3, y=2$ )等。

[0027] 在含有Si、O及Li的原料中,代替使用硅酸锂,还可以使用经加热而生成硅酸锂的材料。具体而言,该材料为包含 $\text{LiOH}$ 及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的一个或两个以及Si单质的材料,以该材料为一次原料进行加热烧成。通过在Si单质共存的状态下加热烧成 $\text{LiOH}$ 或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 而生成硅酸锂,并且多余的元素作为气体成分被去除,获得包含Si单质和硅酸锂的含Si及硅酸锂的原料,如果将该含Si及硅酸锂的原料作为二次原料进行加热,则同时产生SiO气体和Li气体。除此之外,作为一次材料还可以使用包含 $\text{Li}_2\text{O}$ 和Si单质及Si氧化物( $\text{SiO}_x$ ;  $0 < x \leq 2$ )的材料或者代替 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 使用有机类锂化合物等的材料等,但从原料成本或处理容易度方面来看,特别优选包含 $\text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的一个或两个以及Si单质的材料。与二次原料即所述含Si及硅酸锂的原料同样地,一次原料也可以为了调整O量等而包含Si氧化物( $\text{SiO}_x$ ;  $0 < x \leq 2$ )。

[0028] 其中的硅酸锂生成反应能够在即将进行同时产生SiO气体和Li气体的反应之前进行。即,能够在同一反应容器内加热烧成一次原料而成为二次原料之后,接着加热该二次原料。另外,也可以事先加热烧成一次原料而成为二次原料。通过在减压下进行一次原料的加热烧成,从而更容易分离杂质元素。在事先加热烧成一次原料的情况下,为了防止氧化,优选在惰性气氛中、减压下进行该加热烧成。

[0029] 对于含有Si、O及Li的原料的平均组成,能够用 $\text{SiLi}_x\text{O}_y$ 来表示该平均组成,优选

0.05 < x < y < 1.2, 特别是x优选为0.05 < x < 0.7, y优选为0.9 < y < 1.1, 以原料中的Li、Si及O在该范围内成为目标元素比的方式进行调整。

[0030] 如果x过小则无法充分获得Li添加效果。另一方面, 在x较大的情况下Li气体产生量较多, 有可能形成反应性高的富Li相。如果y值过小或过大, 则除有可能增加原料的残留物以外, 因变更Li的组成比而大量产生Li气体, 有可能生成富Li相。

[0031] 在同一平面上经冷却而回收的材料(析出物)通过调整及粉碎成规定的粒度而成为负极材料用粉末。粉碎方法并不特别受限, 但最好考虑不会混入金属杂质, 具体而言优选在粉体接触部使用陶瓷等的非金属材料。

[0032] 负极材料用粉末也可以在粉末粒子的表面的一部分或全部包覆有导电性碳被膜。通过包覆导电性碳膜, 从而降低表面电阻, 提高电池特性。此处的导电性碳膜例如通过使用碳氢气体的热CVD反应来获得, 但该方法并不特别受限。

[0033] 本发明的氧化硅系负极材料能够通过消除负极材料用粉末粒子中的Li浓度分布不均匀和粉末粒子间的Li浓度分布不均匀这两个不均匀, 从而能够有效地避免起因于Li浓度分布不均匀的电池性能下降, 并且对电池性能的提高发挥较大的效果。

[0034] 另外, 本发明的氧化硅系负极材料的制造方法由于能够制造消除粉末粒子中的Li浓度分布不均匀和粉末粒子间的Li浓度分布不均匀这两个不均匀的负极材料用粉末, 因此能够有效地避免起因于Li浓度分布不均匀的电池性能下降, 并且对电池性能的提高发挥较大的效果。

## 附图说明

[0035] 图1是利用截面TEM观察的本发明的氧化硅系负极材料的粉末的粒子图像。

## 具体实施方式

[0036] 下面, 对本发明的实施方式进行说明。本发明的氧化硅系负极材料典型地通过如下的方法来制造。

[0037] 首先, 作为含有Si、O及Li的原料, 混合Si粉末和作为硅酸锂粉末的例如Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>粉末。根据需要, 为了调整O量而混合SiO<sub>2</sub>粉末。以在混合粉末的平均组成SiLi<sub>x</sub>O<sub>y</sub>满足0.05 < x < y < 1.2的范围内, 且Li、Si及O的元素比(Li:Si:O)为目标值(例如1:0.4:1)的方式调整各粉末的混合比。

[0038] 接着, 通过将作为所述原料的混合粉末装入到反应容器并在减压下进行加热, 从混合原料中、尤其是从硅酸锂产生气体。此处的气体产生反应为同时产生SiO气体和Li气体的反应。如果用化学式进行说明, 则通式可以推断为式(1), 在硅酸锂为Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的情况下推断为式(2)。如前所述, 硅酸锂在通式中被表示为xLi<sub>2</sub>O · ySiO<sub>2</sub>。

[0039]  $(x+y) \text{Si} + (x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2) \rightarrow (x+2y) \text{SiO}\uparrow + 2x\text{Li}\uparrow$  (1)

[0040]  $3\text{Si} + \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \rightarrow 5\text{SiO}\uparrow + 2\text{Li}\uparrow$  (2)

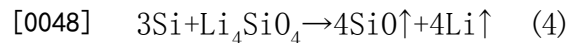
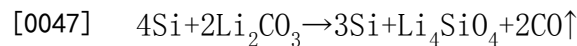
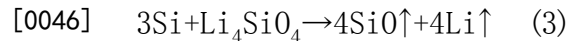
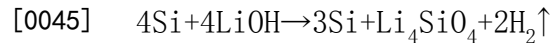
[0041] 从式(1)及式(2)可知, 通过在Si单质共存的情况下进行加热, 从硅酸锂同时产生SiO气体和Li气体。可以认为此处的反应为基于Si的还原反应。

[0042] 并且, 在反应容器内从原料产生气体的同时, 在配置于反应容器内的上部的蒸镀台的表面冷却所产生的气体并使之析出。在反应结束之后, 从蒸镀台的表面回收析出物。回

收的析出物为含Li氧化硅材料,粉碎该含Li氧化硅材料而成为规定粒度的负极材料用粉末。

[0043] 由于在反应容器内从原料同时产生SiO气体和Li气体,因此两者的混合气体的浓度分布均匀,在蒸镀台的同一面上冷却该混合气体而获得的析出物的浓度分布也均匀。因此,在经粉碎该析出物而获得的粉末中,粉末粒子间的Li浓度分布以及各个粉末粒子中的Li浓度分布也均匀,在将该粉末用于负极材料用粉末的情况下,通过抑制富Li相的产生,从而降低反应性,提高电池性能。

[0044] 作为另一实施方式,混合Si粉末和LiOH粉末。根据需要,为了调整O量而混合SiO<sub>2</sub>粉末。将该混合粉末作为一次原料装入到反应容器内,并且在Ar气氛中进行加热并烧成。如果用化学式表示在Si单质共存的情况下加热LiOH时的反应,则可以推断为式(3)的前半部。



[0049] 从式(3)的前半部可知,通过在Si单质共存的情况下加热并烧成LiOH,生成硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)的同时,多余元素的H作为气体成分被去除。其结果,烧成物成为硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)和残留的Si单质的混合物。该混合物对应于在前面的实施方式中使用的含有Si、O及Li的原料。

[0050] 并且,将该烧成物作为二次原料在减压下继续加热。于是,如式(3)的后半部所示那样,在二次原料中Si单质共存的状态下加热硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>),由此从该硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)同时产生Si气体和Li气体。将此处的产生气体在同一面上冷却并进行回收,从而获得Li浓度分布均匀的负极材料用粉末,这也与前面的实施方式的情况相同。代替继续进行二次原料的加热,也可以重新加热该二次原料。

[0051] 如此,通过加热烧成含有Si单质及LiOH的一次原料,获得含有Si单质及硅酸锂的原料(含Si及硅酸锂的原料),并且能够通过将该原料作为二次原料进行加热而同时产生SiO气体和Li气体。

[0052] 代替LiOH还可以使用Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。即,混合Si粉末和Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>粉末。根据需要,为了调整O量而混合SiO<sub>2</sub>粉末。将该混合粉末作为一次原料装入到反应容器内,并且在Ar气氛中进行加热并烧成。如果用化学式表示在Si单质共存的情况下加热Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>时的反应,则可以推断为式(4)的前半部。

[0053] 从式(4)的前段部可知,通过在Si单质共存的情况下加热并烧成Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,从而生成硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)的同时,多余元素的C作为气体成分被去除。其结果,烧成物成为硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)和残留的Si单质的混合物。该混合物对应于在前面的实施方式中使用的含Si、O及Li的原料。

[0054] 并且,如果将该烧成物作为二次原料在减压下继续加热,则如式(4)的后半部所示那样,在二次原料中Si单质共存的情况下加热硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>),从该硅酸锂(Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>)同时产生Si气体和Li气体。将此处的产生气体在同一面上冷却并进行回收,从而获得Li浓度分布均匀的负极材料用粉末,这与前面的实施方式的情况相同。代替继续进行二次原料的加热,也可以重新加热该二次原料。

[0055] 如此,通过加热烧成含有Si单质及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 的一次原料,也能够获得含有Si单质及硅酸锂的原料(含Si及硅酸锂的原料),并且能够通过将该原料作为二次原料进行加热而同时产生 $\text{SiO}$ 气体和Li气体。代替使用LiOH或 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,也可以使用LiOH及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 。

[0056] 此外,虽然用化学式(1)~(4)表示实施方式中的化学反应,但该化学反应为使现象单纯化的模型例(model case)的推断反应,在实际反应中也有为了调整O量而添加 $\text{SiO}_2$ 等的情况等,进而可以预想到会成为复杂的反应。

[0057] 实施例

[0058] (实施例1)

[0059] 以21:15:2的摩尔比混合Si粉末、 $\text{SiO}_2$ 粉末和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 粉末。混合粉末的元素比为Si:Li:O=1:0.1:1。将该粉末作为原料装入到反应容器,并且在减压下加热到 $1400^\circ\text{C}$ 。在配置于反应容器内的上部的蒸镀台上冷却所产生的气体并进行回收。并且,铜使用氧化铝容器及球的球磨机来粉碎所回收的材料(析出物)以作为粉末。通过激光衍射粒度分布测量来调查粉末的平均粒径,其结果粉末的平均粒径为 $5.2\mu\text{m}$ 。

[0060] 从获得的粉末中随机抽取10个粒子,并且对各粒子进行截面TEM观察,通过在从粒子的最表面起深度50nm的位置上,对纵 $20\text{nm}\times$ 横 $400\text{nm}$ 的范围进行EELS测量,从而求出Si光谱强度和Li光谱强度,并且将Li光谱强度相对于Si光谱强度之比设为粒子表面的Li浓度 $L_1$ 。通过在从粒子的最表面起深度400nm的位置上,也利用同样的方法求出Li光谱强度相对于Si光谱强度之比,并且将该比设为粒子内部的Li浓度 $L_2$ 。并且,对10个粒子求出 $L_1/L_2$ 的同时,求出 $L_2$ 的标准偏差。

[0061] 即,关于粒子的测量,通过使用FB-2000A(日立)的惰性气氛下的FIB加工来切出粒子截面,并且使用原子分解能分析电子显微镜JEM-ARM200F(JEOL)实施TEM观察,使用GATAN GIF Quantum能量过滤器来实施EELS测量。在加速电压200kV、电子束直径 $0.2\text{nm}\phi$ 及能量分解能 $0.5\text{eV FWHM}$ 的条件下实施TEM测量。

[0062] 另外,通过ICP发光分析法及红外线吸收法来测量获得的粉末的Li量(Li/Si)及O量(O/Si)。

[0063] (实施例2)

[0064] 以3:1的摩尔比混合Si粉末和 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 。混合粉末的元素比为Si:Li:O=1:0.4:1。除此之外以与实施例1同样的方式进行而制作出平均粒径为 $5.4\mu\text{m}$ 的粉末。并且,求出制作出的粉末的 $L_1/L_2$ 及 $L_2$ 的标准偏差以及Li量及O量。将测量该粉末的 $L_1$ 及 $L_2$ 时使用的粉末粒子的截面TEM观察图像示于图1。

[0065] (实施例3)

[0066] 以2:1的摩尔比混合Si粉末和 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 。混合粉末的元素比为Si:Li:O=1:0.67:1。除此之外以与实施例1同样的方式进行而制作出平均粒径为 $5.1\mu\text{m}$ 的粉末。并且,求出制造出的粉末的 $L_1/L_2$ 及 $L_2$ 的标准偏差以及Li量及O量。

[0067] (实施例4)

[0068] 以4:1:3的摩尔比混合Si粉末、 $\text{SiO}_2$ 粉末和LiOH粉末。将该粉末作为一次原料装入到反应容器,并且在大气压的Ar气氛中加热到 $1400^\circ\text{C}$ 并烧成。回收部分烧成材料进行分析,其结果元素比为Si:Li:O=1:0.6:1,能够确认到未残留H成分。

[0069] 接着,将该烧成材料作为二次原料,接着在所述反应容器内在减压下加热到1400

℃,在配置于反应容器内的上部的蒸镀台冷却产生气体并进行回收。并且,在以与实施例1同样的方式使回收的材料(析出物)粉末化之后,求出该粉末的L1/L2及L2的标准偏差以及Li量及O量。获得的粉末的平均粒径为5.6μm。

[0070] (比较例1)

[0071] 以1:1的摩尔比混合Si粉末和SiO<sub>2</sub>粉末。混合粉末中的元素比为Si:Li:O=1:0:1。除此之外以与实施例1同样的方式进行而制作出平均粒径为5.1μm的粉末。由于制作出的粉末不包含Li,因此只测量O量。

[0072] (比较例2)

[0073] 在对由比较例1制作的粉末即SiO粉末添加氢化锂(LiH)粉末以使Li相对于Si及O成为0.4摩尔之后,通过在Ar气氛中将该粉末加热到850℃并烧成,从而获得平均粒径为5.2μm的粉末。求出获得的粉末的L1/L2及L2的标准偏差以及Li量及O量。

[0074] (比较例3)

[0075] 准备两个反应容器,向一个容器中装入以1:1的摩尔比混合Si粉末和SiO<sub>2</sub>粉末而成的混合物。混合粉末的元素比为Si:Li:O=1:0:1。另外,在惰性气氛下向另一个容器中装入金属Li。并且,以在一个容器中产生的SiO气体和在另一个容器中产生的Li气体成为1:0.4的分压的方式,调整两个容器中的原料重量比及加热温度,并且混合两个容器中产生的气体并在共用的蒸镀台上进行冷却、回收。

[0076] 并且,在以与实施例1同样的方式使回收的材料(析出物)粉末化之后,求出该粉末的L1/L2及L2的标准偏差以及Li量及O量。获得的粉末的平均粒径为5.2μm。

[0077] (电池评价)

[0078] 以如下顺序对由实施例1~4及比较例1~3制作的粉末试样实施电池评价。

[0079] 以80:15:5的重量比混合粉末试样和作为非水类(有机类)粘合剂的PI粘合剂和作为导电助剂的KB,并且以有机类NMP为溶剂进行混炼而作为浆料。通过将制作出的浆料涂布到铜箔上,并且在350℃下进行30分钟真空热处理,从而作为负极。通过组合该负极、正极(Li箔)、电解液(EC:DEC=1:1)、电解质(LiPF<sub>6</sub> 1mol/L)和隔膜(聚乙烯制多孔膜30μm厚)而制作纽扣电池。

[0080] 对制作出的纽扣电池进行充放电试验。关于充电,在电池的两极间的电压达到0.005V之前以0.1C的恒流进行充电,在电压达到0.005V之后直至电流为0.01C为止以恒压进行充电。关于放电,直至电池的两极间的电压达到1.5V为止以0.1C的恒流进行放电。

[0081] 通过该充放电试验,测量初始充电容量及初始放电容量,从而求出初始效率。将结果与粉末试样的主要规格(Li量、O量、L1/L2及L2标准偏差)一同示于表1。

[0082] [表1]

	原料 Li/Si	反应后 Li/Si	反应后 O/Si	L1/L2	L2 标准偏差	初始效率
实施例 1	0.1	0.08	1.03	0.94 ~ 1.03	0.05	74.30%
实施例 2	0.4	0.41	0.99	0.95 ~ 1.06	0.04	79.10%
[0083] 实施例 3	0.67	0.95	1.05	0.91 ~ 1.05	0.05	82.50%
实施例 4	0.6	0.93	1.02	0.88 ~ 1.15	0.07	82.20%
比较例 1	0	0	1.04	-	-	71.40%
比较例 2	0	0.4	1.08	1.19 ~ 1.57	0.13	68.60%
比较例 3	0.4	0.34	0.98	0.90 ~ 1.11	0.16	29.70%

[0084] 在比较例1中,对SiO<sub>2</sub>粉末没有进行Li掺杂。与比较例1相比较,实施例1~4中的任一实施例中初始效率均得到提高,能够确认由Li掺杂带来的性能改善效果。顺便说一下,作为粒子内部的Li浓度与粒子表面的Li浓度之比的L1/L2在任一例中均落入 $0.8 < L1 < L2 < 1.2$ 的范围内,L2标准偏差也落入到0.1以下。

[0085] 另一方面,在比较例2中,通过专利文献1所示的固相法(烧成法)来进行Li掺杂。作为该方法所特有的趋势,Li在粒子表面较浓地不均匀存在,作为粒子内部的Li浓度与粒子表面的Li浓度之比的L1/L2大于1.2而偏差较大,因此粘合剂的性能变差,与比较例1相比较初始效率也下降。

[0086] 另一方面,在比较例3中,通过专利文献2所示的气相法(析出法)来进行Li掺杂。由于使用SiO<sub>2</sub>气体与Li气体的混合气体,因此虽然粒子表面与粒子内部的Li浓度差较小,但粒子间的Li浓度的偏差较大,成为初始效率比较例2更低的结果。认为这是因为产生Li较浓的粒子且该粒子与粘合剂进行反应。

[0087] 顺便说一下,除未进行Li掺杂的比较例1以外,粉末中的Li量( $x = \text{Li/Si}$ )及O量( $y = \text{O/Si}$ )均满足本发明范围的 $0.05 < x < y < 1.2$ 。由此也可知L1/L2及L2的标准偏差为负极材料粉末的有效性能指标。

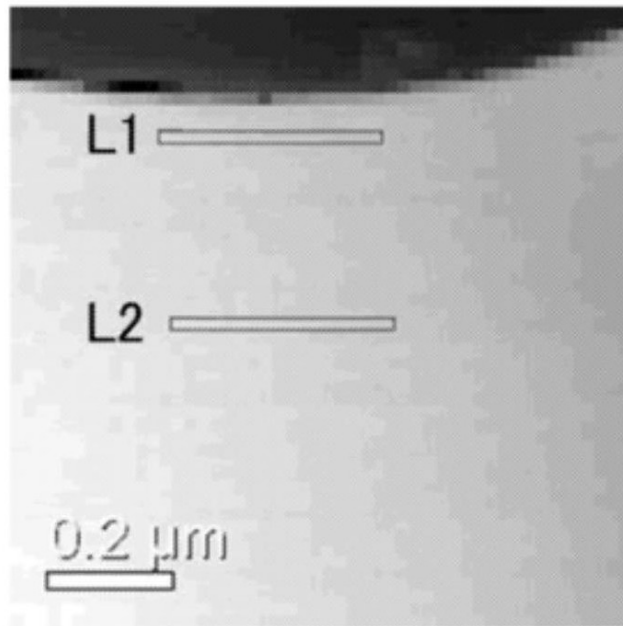


图1