(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115552676 A
(43)申请公布日 2022.12.30

(21)申请号 202180024807.7
(22)申请日 2021.03.22
(30)优先权数据
2020-061377 2020.03.30 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.09.26
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/011755 2021.03.22
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/200343 JA 2021.10.07
(71)申请人 松下知识产权经营株式会社
地址 日本大阪府
(72)发明人 佐藤阳祐 西东佑辅 关直贵
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
H01M 10/052(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/48(2006.01)
H01M 4/587(2006.01)
H01M 4/36(2006.01)

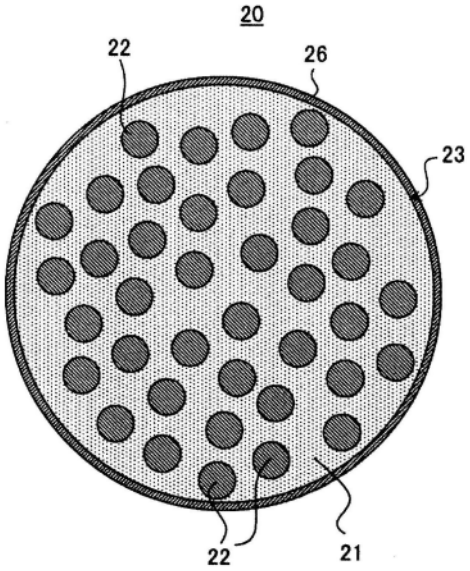
权利要求书1页 说明书14页 附图2页

(54)发明名称

二次电池

(57)摘要

一种二次电池,其具备正极、负极及电解质,负极包含碳材料、第1含硅材料及第2含硅材料,第1含硅材料包含硅酸盐相及分散在前述硅酸盐相内的第1硅相,第2含硅材料包含碳相及分散在前述碳相内的第2硅相。



CN 115552676 A

1.一种二次电池,其具备正极、负极及电解质,

所述负极包含碳材料、第1含硅材料及第2含硅材料,

所述第1含硅材料包含硅酸盐相及分散在所述硅酸盐相内的第1硅相,

所述第2含硅材料包含碳相及分散在所述碳相内的第2硅相。

2.根据权利要求1所述的二次电池,其中,所述第2含硅材料的质量B相对于所述第1含硅材料的质量A之比B/A满足0.2<B/A<10。

3.根据权利要求1或2所述的二次电池,其中,相对于所述第1含硅材料的质量A与所述第2含硅材料的质量B与所述碳材料的质量C的总计,所述第1含硅材料的质量A与所述第2含硅材料的质量B的总计的比例为5质量%以上且30质量%以下。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的二次电池,其中,所述硅酸盐相包含选自由碱金属元素和第II族元素组成的组中的至少1种。

5.根据权利要求4所述的二次电池,其中,所述硅酸盐相还包含元素M,

所述元素M为选自由B、Al、Zr、Nb、Ta、V、La、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种。

6.根据权利要求4或5所述的二次电池,其中,所述硅酸盐相包含式$Li_{2z}SiO_{2+z}$所示的硅酸锂,式中,0<z<2。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的二次电池,其中,所述第1含硅材料的颗粒破坏强度Ma为300MPa<Ma<1000MPa。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的二次电池,其中,所述第2含硅材料的颗粒破坏强度Mb为300MPa<Mb<1000MPa。

9.根据权利要求8所述的二次电池,其中,所述第2含硅材料的颗粒破坏强度Mb相对于所述第1含硅材料的所述颗粒破坏强度Ma之比Mb/Ma满足0.5<Mb/Ma<2。

二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池。

背景技术

[0002] 近些年，非水电解质二次电池等二次电池具有高电压且高能量密度，因此，可以期待作为小型民用用途、储电装置和电动汽车的电源。由于要求电池的高能量密度化，因此作为理论容量密度高的负极活性物质，可以期待利用包含与锂合金化的硅(silicon)的含硅材料。

[0003] 专利文献1中提出了一种非水电解质二次电池，其中，负极活性物质使用了包含$Li_{2z}SiO_{2+z}$(0<z<2)所示的硅酸锂相及分散在硅酸锂相中的硅颗粒的复合材料。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:国际公开第2016/035290号小册子

发明内容

[0007] 发明要解决的问题

[0008] 含硅材料因充放电所致的膨胀和收缩大，因此，在含硅材料收缩时容易在其周围形成孔隙。另外，含硅材料无法耐受由膨胀和收缩所产生的应力，含硅材料可能会产生龟裂。其结果，若重复进行充放电循环，则含硅材料的一部分与其周围的接点逐渐减少，使一部分含硅材料孤立，容量降低。

[0009] 用于解决问题的方案

[0010] 鉴于以上情况，本发明的一个方面涉及一种二次电池，其具备正极、负极及电解质，前述负极包含碳材料、第1含硅材料及第2含硅材料，前述第1含硅材料包含硅酸盐相及分散在前述硅酸盐相内的第1硅相，前述第2含硅材料包含碳相及分散在前述碳相内的第2硅相。

[0011] 发明的效果

[0012] 根据本发明，能够提高二次电池的循环特性。

附图说明

[0013] 图1是示意性示出本发明的一实施方式的第1含硅材料的剖视图。

[0014] 图2是将本发明的一实施方式的二次电池的一部分切去的概略立体图。

具体实施方式

[0015] 本发明的实施方式的二次电池具备正极、负极和电解质(或电解液)。负极包含作为活性物质的碳材料(以下也称为第1碳材料)、第1含硅材料及第2含硅材料。此处，第1含硅材料包含硅酸盐相及分散在硅酸盐相内的第1硅颗粒或硅相。另外，第2含硅材料包含碳相

及分散在碳相内的第2硅颗粒或硅相。以下，硅相可以为硅颗粒，也可以具有颗粒的形态。

[0016] 第1含硅材料和第2含硅材料均具有所谓海岛结构。第1或第2硅相(岛)分散在硅酸盐相或碳相(以下也将硅酸盐相和碳相汇总称为锂离子传导相)的基质(海)中，被锂离子传导相覆盖。海岛结构中，第1或第2硅相与电解质的接触受限，因此可抑制副反应。另外，由硅相的膨胀和收缩产生的应力通过锂离子传导相的基质得到缓和。

[0017] 第1含硅材料可以包含大量的第1硅相，并且具有较少的捕捉导致不可逆容量的锂离子的位点，且不易产生副反应。然而，第1含硅材料的硅酸盐相不具有电子导电性。因此，由于充放电所致的膨胀和收缩而在第1含硅材料的周围形成孔隙，或者由于膨胀和收缩所产生的应力使第1含硅材料产生龟裂时，第1含硅材料的一部分孤立，第1含硅材料的一部分与其周围的接点减少，因此容量容易降低。

[0018] 相对于此，第2含硅材料包含碳相及分散在碳相内的第2硅相。第2含硅材料的碳相具有电子导电性，因此，即使在第2含硅材料的周围形成孔隙或第1含硅材料产生龟裂，第2含硅材料的一部分也不容易孤立，容易维持第2含硅材料与其周围的接点。因此，通过用第2含硅材料替换第1含硅材料的一部分，从而容易维持与整个含硅材料周围的接点，容易抑制重复进行充放电循环时的容量降低。

[0019] 碳相例如可以由无定形碳(即amorphous carbon)构成。无定形碳例如可以为硬碳，可以为软碳，还可以为除此以外者。无定形碳(amorphous carbon)通常是指利用X射线衍射法测得的(002)面的平均晶面间距d002超过0.34nm的碳材料。

[0020] 作为活性物质，负极中包含的第1碳材料为石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)等，也可以为它们的复合物。碳材料可以单独使用1种，还可以组合使用2种以上。其中，优选的是充放电的稳定性优异、不可逆容量也少的石墨。碳材料的50质量％以上、进而80质量％以上可以为石墨。

[0021] 石墨是指具有发达的石墨型晶体结构的材料，通常是指利用X射线衍射法测得的(002)面的平均晶面间距d002为0.340nm以下的碳材料。例如，天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等是代表性的石墨。

[0022] 第2含硅材料的质量B相对于第1含硅材料的质量A之比B/A可以满足0.2<B/A<10。B/A比的控制在改善二次电池的循环特性方面是极其重要的。通过将B/A比控制在0.2<B/A<10的范围内，进而，通过控制在0.5≤B/A≤3或0.5≤B/A≤2的范围内，从而使包含碳相和分散在碳相中的第2硅相的第2含硅材料所带来的循环特性的改善效果变得显著。可认为：第2含硅材料侵入至由第1含硅材料膨胀后的收缩所产生的孔隙中或第1含硅材料上产生的由龟裂所形成的孔隙中，从而发挥维持第1含硅材料与其周围的电连接的作用。因此，认为期望第2含硅材料以能够充分作用于负极中包含的第1含硅材料整体的量包含在负极中。B/A比期望接近1，例如也可以满足0.8≤B/A≤1.2。

[0023] 第1含硅材料的质量A与第2含硅材料的质量B的总计(A+B)相对于第1含硅材料的质量A与第2含硅材料的质量B与第1碳材料的质量C的总计(A+B+C)的比例可以为5质量％以上且30质量％以下，可以为5质量％以上且20质量％以下，可以为5质量％以上且15质量％以下，可以为5质量％以上且12质量％以下，可以为5质量％以上且10质量％以下。在这样的范围内时，认为能够将负极整体的膨胀和收缩控制在进一步适合的范围内，且能够最大限度地发挥由第1和第2含硅材料带来的高容量的优点。

[0024] 负极中分别包含的第1含硅材料的质量A与第2含硅材料的质量B与第1碳材料的质量C的相对值可以通过截面SEM-EDX分析求出。首先,辨别第1含硅材料的颗粒(颗粒A)、第2含硅材料的颗粒(颗粒B)和第1碳材料的颗粒(颗粒C)。观察倍率期望为2000～20000倍。

[0025] 在进行截面SEM-EDX分析时,例如,将电池拆解,取出负极,使用截面抛光仪(CP)得到负极的截面。使用扫描型电子显微镜(SEM)观察负极的截面。对于负极的反射电子图像的截面图像,进行基于能量色散型X射线(EDX)的元素的映射分析。使用图像解析软件,计算出颗粒A～C各自所占的总面积A～C。总面积A～C的面积比可以视为颗粒A～C的体积比。

[0026] SEM-EDX分析中,也可以进行颗粒A～C中的元素的定量。从负极的反射电子图像的截面图像中,随机选出最大直径为5μm以上的颗粒A～C各10个,对每个颗粒进行基于能量色散型X射线(EDX)的元素的映射分析。使用图像解析软件计算出成为对象的元素的含有面积。将10个颗粒的规定元素的含有面积的测定值进行平均。将含有面积转换为原子数而计算出组成。由颗粒A～C的组成分别求出颗粒A～C的比重。接着,使用总面积A～C和比重A～C,计算出B/A和(A+B)/(A+B+C)。

[0027] 上述分析和后述的负极的分析期望使用放电状态下的负极来进行。另外,从消除电解质的分解产物的影响的观点出发,期望对充放电循环前或循环初始的电池内的负极的试样进行分析。

[0028] 需要说明的是,在充放电的过程中由于电解质的分解等而在含硅材料的表面形成覆膜。另外,含硅材料有时在其表面具备导电层。因此,基于EDX的映射分析针对距离含硅材料的截面的周端缘1μm以上内侧的区域进行,以使测定范围内不包括覆膜、导电层。

[0029] 以下示出期望的截面SEM-EDX分析的测定条件。

[0030] <SEM-EDX测定条件>

[0031] 加工装置:JEOL制、SM-09010(Cross Section Polisher)

[0032] 加工条件:加速电压6kV

[0033] 电流值:140μA

[0034] 真空度:1×10^{-3}～2×10^{-3}Pa

[0035] 测定装置:电子显微镜HITACHI制SU-70

[0036] 分析时加速电压:10kV

[0037] 领域:自由模式

[0038] 探针电流模式Medium

[0039] 探针电流范围:High

[0040] 阳极Ap.:3

[0041] OBJ Ap.:2

[0042] 分析面积:1μm见方

[0043] 分析软件:EDAX Genesis

[0044] CPS:20500

[0045] Lsec:50

[0046] 时间常数:3.2

[0047] 第1含硅材料的平均粒径Da可以为2μm以上且15μm以下,可以为3μm以上且12μm以下,可以为5μm以上且10μm以下。在这样的范围内时,可认为可适度地抑制由于第1含硅材料

的膨胀和收缩而可能产生的孔隙，且也容易抑制起因于膨胀和收缩而可能产生的第1含硅材料的龟裂。

[0048] 第2含硅材料的平均粒径Db可以为3μm以上且18μm以下，可以为6μm以上且15μm以下，可以为8μm以上且12μm以下。在这样的范围内时，认为即使在第2含硅材料上产生龟裂，第2含硅材料的一部分也容易侵入至起因于第1含硅材料膨胀后的收缩、龟裂而可能产生的孔隙中，使维持第1含硅材料与其周围的电连接的效果变得显著。

[0049] 第1或第2含硅材料的平均粒径Da或Db通过使用SEM或TEM观察负极复合材料层的截面而测定。具体而言，将任意100个第1或第2含硅材料的颗粒的最大直径平均而求出。

[0050] 在能够分离第1和第2含硅颗粒时，分别使用激光衍射式粒度分布测定装置测定第1和第2含硅材料的体积基准的粒度分布，可以将累积体积50％时的粒径作为平均粒径Da和Db。

[0051] 第1含硅材料中的第1硅相的含量例如为30质量％以上且80质量％以下，可以为40质量％以上(或50质量％以上)且70质量％以下。在这样的范围内时，不仅可实现负极充分的高容量化，而且由第1硅相的膨胀和收缩所致的副作用受到限制，因此循环特性也容易改善。其原因在于，第1含硅材料包含充足量的第1硅相，另一方面硅酸盐相在第1含硅材料中所占的比例不会变得过小。通过维持相当比例的硅酸盐相，从而第1硅相与电解质的接触受到显著限制，且也可显著抑制副反应。另外，由第1硅相的膨胀和收缩所产生的应力通过硅酸盐相的基质而容易得到缓和。

[0052] 第2含硅材料中的第2硅相的含量例如为30质量％以上且80质量％以下，可以为40质量％以上且70质量％以下。在这样的范围内时，与第1含硅材料的情况同样地，可实现负极充分的高容量化，且循环特性也容易改善。另外，通过维持相当比例的碳相，从而碳相容易侵入至起因于充放电而随后产生的孔隙中，例如，容易维持第1含硅材料与其周围的电连接。

[0053] 负极中作为活性物质包含的第1碳材料的平均粒径Dc期望大于平均粒径Da和平均粒径Db，且为13μm以上且25μm以下。在这样的范围内时，在相对大尺寸的第1碳材料的颗粒之间形成孔隙，容易将第1和第2含硅材料收纳于该孔隙中。因此，容易提高负极中的活性物质的填充率，容易得到更高容量的负极。另外，孔隙中存在的第1和第2含硅材料有助于维持第1碳材料的颗粒之间的电接触。另一方面，孔隙中存在的第1和第2含硅材料即使发生膨胀收缩，也不易发生负极整体的膨胀收缩，因此不易发生由充放电循环所导致的劣化。

[0054] 第1碳材料的平均粒径Dc通过使用SEM或TEM观察负极复合材料层的截面来测定。具体而言，对任意100个第1碳材料的颗粒的最大直径进行平均而求出。

[0055] 在能够分离第1碳材料时，使用激光衍射式粒度分布测定装置测定第1碳材料的体积基准的粒度分布，可以将累积体积50％时的粒径作为平均粒径Dc。

[0056] 第1硅相的平均粒径为例如1nm以上即可。另外，第1硅相的平均粒径可以为1000nm以下，可以为500nm以下，可以为200nm以下，可以为100nm以下(进而50nm以下)。第1硅相越细小，充放电时的第1含硅材料的体积变化越小，第1含硅材料的结构稳定性越得到改善。

[0057] 第2硅相的平均粒径为例如1nm以上即可。另外，第2硅相的平均粒径可以为1000nm以下，可以为500nm以下，可以为200nm以下，可以为100nm以下(进而50nm以下)。第2硅相越细小，充放电时的第2含硅材料的体积变化变得越小，第2含硅材料的结构稳定性越得到改

善。需要说明的是，由于第2含硅材料的副反应量大于第1含硅材料，因此期望第2硅相的平均粒径大于第1硅相的平均粒径，例如可以为1.1～2倍。通过稍微增大第2硅相的平均粒径，从而能够减少与电解液的接触面积、减少副反应量。

[0058] 第1或第2硅相的平均粒径通过使用SEM或TEM观察第1或第2含硅材料的截面来测定。具体而言，对任意100个第1或第2硅相的最大直径进行平均而求出。

[0059] 第1或第2硅相的微晶尺寸优选为30nm以下。微晶尺寸为30nm以下时，能够进一步减小伴随充放电的第1或第2硅相的膨胀和收缩所致的第1或第2含硅材料的体积变化量。微晶尺寸更优选为30nm以下，进一步优选为20nm以下。微晶尺寸为20nm以下时，第1或第2硅相的膨胀和收缩得以均匀化，能够减少第1或第2硅相的微细裂纹、进一步改善循环特性。

[0060] 第1或第2硅相的微晶尺寸由第1或第2硅相的X射线衍射(XRD)图案的归属于Si(111)面的衍射峰的半值宽度利用谢勒式计算。

[0061] 硅酸盐相可以包含选自由碱金属元素和第II族元素组成的组中的至少1种。通过包含这样的元素，从而使硅酸盐相的不可逆容量更显著地减少。作为碱金属元素和第II族元素，例如可以使用Li、K、Na、Mg、Ca、Sr、Ba等。

[0062] 硅酸盐相还可以进一步包含碱金属元素和第II族元素以外的元素M。此处，元素M例如可以为选自由B、Al、Zr、Nb、Ta、La、Y、Ti、P、Bi、Zn、Sn、Pb、Sb、Co、Er、F和W组成的组中的至少1种。

[0063] 硅酸盐相优选包含不可逆容量小、初始的充放电效率高的硅酸锂相。硅酸锂的重量轻且锂离子传导性优异。硅酸锂可以是包含Li、Si和O的氧化物相，还可以包含其它元素。硅酸锂相中的O相对于Si的原子比O/Si例如大于2且小于4。O/Si优选大于2且小于3。硅酸锂相中的Li相对于Si的原子比Li/Si例如大于0且小于4。

[0064] 硅酸锂相优选包含式$Li_{2z}SiO_{2+z}$(0<z<2)所示的硅酸锂。z优选满足0<z<1的关系，更优选z＝1/2(即，$Li_2Si_2O_5$)。

[0065] 硅酸盐相的组成可以利用以下的方法进行分析。组成的分析期望使用放电状态下的第1含硅材料或负极复合材料层来进行。另外，从消除电解质的分解产物的影响的观点出发，期望对充放电循环前或循环初始的电池内的第1含硅材料的试样进行分析。

[0066] 硅酸盐层中包含的B、Na、K和Al的含量例如可以通过依据JIS R3105(1995)(硼硅酸玻璃的分析方法)进行定量分析而求出。另外，Ca含量可以通过依据JIS R3101(1995)(钠钙玻璃的分析方法)进行定量分析而求出。

[0067] 含硅材料中包含的各元素的含量例如可以利用电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP-AES)进行测定。具体而言，在经加热的酸溶液中将第1含硅材料的试样全部溶解，将溶液残渣的碳过滤并去除，然后，通过ICP-AES对得到的滤液进行分析，测定各元素的光谱强度。接着，使用市售的各元素的标准溶液制作校准曲线，计算出各元素的含量。

[0068] 对硅酸盐相的组成进行分析时，第1含硅材料和第2含硅材料例如可以利用以下的方法从电池中取出。具体而言，拆解电池并取出负极，用无水的碳酸甲乙酯或碳酸二甲酯清洗负极，去除电解质。接着，从负极集电体中剥离出负极复合材料层并且用乳钵粉碎而得到试样粉末。接着，将试样粉末在干燥气氛中干燥1小时，在微沸的6M盐酸中浸渍10分钟，去除粘结剂等中有可能包含的Na、Li等碱金属。接着，用离子交换水清洗试样粉末，过滤并在200℃下干燥1小时。

[0069] 第1含硅材料中可以存在硅酸盐相、氧化硅相、第1硅相等。通过使用Si-NMR，从而能够将这些加以区分并定量。如上所述，通过ICP-AES而得到的Si含量是构成第1硅相的Si量与硅酸盐相中的Si量与氧化硅相中的Si量的总计。另一方面，构成硅相的Si量和氧化硅相中的Si量可以另行使用Si-NMR进行定量。因此，由通过ICP-AES而得到的Si含量减去构成硅相的Si量和氧化硅相中的Si量，由此能够将硅酸盐相中的Si量定量。需要说明的是，定量所需的标准物质使用以规定比例包含已知Si含量的硅酸盐和硅相的混合物等即可。

[0070] 以下示出期望的Si-NMR的测定条件。

[0071] <Si-NMR测定条件>

[0072] 测定装置:Varian公司制、固体核磁共振光谱测定装置(INOVA-400)

[0073] 探针:Varian 7mm CPMAS-2

[0074] MAS:4.2kHz

[0075] MAS速度:4kHz

[0076] 脉冲:DD(45°脉冲+信号采集时间1H解耦)

[0077] 重复时间:1200秒～3000秒

[0078] 观测宽度:100kHz

[0079] 观测中心:-100ppm附近

[0080] 信号采集时间:0.05秒

[0081] 累积次数:560

[0082] 试样量:207.6mg

[0083] 另外，第1含硅材料中的各元素的定量可以通过SEM-EDX分析、俄歇电子能谱分析(AES)、激光烧蚀ICP质谱分析(LA-ICP-MS)、X射线光电子能谱分析(XPS)等。

[0084] 可以用导电层覆盖第1含硅材料的表面的至少一部分。通过在第1含硅材料的表面形成导电层，从而能够显著提高第1含硅材料的导电性。作为构成导电层的导电性材料，优选碳材料。碳材料优选包含选自由碳化合物和含碳物质组成的组中的至少1种。

[0085] 导电层的厚度优选薄至实质上不影响含第1硅材料的平均粒径的程度。若考虑到导电性的确保和锂离子的扩散性，导电层的厚度优选1～200nm，更优选5～100nm。导电层的厚度可以通过使用SEM或TEM(透射型电子显微镜)进行含硅材料的截面观察来测量。

[0086] 作为碳化合物，例如可列举出包含碳和氢的化合物、包含碳、氢和氧的化合物。作为含碳物质，可以使用结晶性低的无定形碳、结晶性高的石墨等。作为无定形碳，可列举出炭黑、煤、焦炭、木炭、活性炭等。作为石墨，可列举出天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等。其中，从硬度低、对因充放电而体积变化的硅相的缓冲作用大的方面考虑，优选无定形碳。无定形碳可以为易石墨化碳(软碳)，还可以为难石墨化碳(硬碳)。作为炭黑，可列举出乙炔黑、科琴黑等。

[0087] 第1含硅材料的颗粒破坏强度Ma例如可以为300MPa<Ma<1000MPa，300MPa<Ma<800MPa。另外，第2含硅材料的颗粒破坏强度Mb例如可以为300MPa<Mb<1000MPa，可以为300MPa<Ma<800MPa。具有上述范围内的颗粒破坏强度的第1含硅材料和第2含硅材料在极板的制造工艺、充放电循环时等中不易被粉碎，有利于抑制循环特性的降低。

[0088] 颗粒破坏强度例如可利用以下的方法求出。作为测定用的颗粒(第1含硅材料或第2含硅材料)，准备在拍摄图像中得到的最大粒径为5μm以上且20μm以下的颗粒。逐渐增大载

荷的同时用压头对颗粒进行压缩。将颗粒直至发生破坏时的载荷作为该颗粒的颗粒破坏强度。颗粒破坏强度可以使用市售的微型压缩试验器(例如,株式会社岛津制作所制的MCT-211)进行测定。例如,使用前端直径为50μm的扁平压头,将位移速度设为5μm/秒,测定10个颗粒的颗粒破坏强度,求出其平均值。

[0089] 第2含硅材料的颗粒破坏强度Mb相对于第1含硅材料的颗粒破坏强度Ma之比Mb/Ma可以满足0.5<Mb/Ma<2。此时,第1含硅材料和第2含硅材料中的一者相对于另一者不会极硬、或不会极软。因此,例如,在极板的制造工艺中的压缩时,不易发生颗粒破坏强度大的颗粒压碎颗粒破坏强度小的颗粒之类的现象,循环特性不易降低。第1含硅材料与第2含硅材料的颗粒破坏强度越接近,越容易发挥抑制循环特性降低的效果。

[0090] 接着,对第1含硅材料的制造方法的一例进行详述。此处,对在硅酸锂相中分散有第1硅相的情况进行说明。

[0091] 工序(i)

[0092] 硅酸锂的原料使用以规定的比例包含Si原料和Li原料的原料混合物。原料混合物中还可以包含上述的碱金属元素、第II族元素、和/或元素M。将原料混合物溶解,使熔体通过金属辊并薄片化,制作硅酸锂。然后将薄片化的硅酸盐在大气气氛中以玻璃化转变点以上且熔点以下的温度进行热处理,使其结晶化。需要说明的是,薄片化的硅酸盐还可以未经结晶化而使用。还可以以熔点以下的温度焙烧原料混合物而不溶解,通过固相反应来制造硅酸盐。

[0093] Si原料可以使用氧化硅。Li原料例如可以使用碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂、氢化锂等。这些可以单独使用,还可以组合使用2种以上。碱金属元素、第II族元素、元素M的原料可列举出各元素的氧化物、氢氧化物、碳酸化合物、氢化物、硝酸盐、硫酸盐等。

[0094] 工序(ii)

[0095] 接着,在硅酸锂中配混原料硅来进行复合化。例如,经过以下的工序(a)～(c)而可制作作为硅酸锂与第1硅相的复合颗粒(以下也称为硅酸盐复合颗粒)的第1含硅材料。

[0096] 工序(a)

[0097] 例如以20:80～95:5的质量比将原料硅的粉末与硅酸锂的粉末混合。原料硅使用平均粒径为数μm～数十μm左右的硅的粗颗粒即可。

[0098] 工序(b)

[0099] 接着,使用球磨机那样的粉碎装置,边将原料硅与硅酸锂的混合物细粒化边进行粉碎和复合化。此时,还可以在混合物中添加有机溶剂来进行湿式粉碎。有机溶剂发挥防止粉碎对象物附着于粉碎容器内壁的作用。

[0100] 作为有机溶剂,可以使用醇、醚、脂肪酸、烷烃、环烷烃、硅酸酯、金属醇盐等。

[0101] 需要说明的是,可以将原料硅和硅酸锂分别单独细粒化后进行混合。另外,可以不使用粉碎装置,制作硅纳米颗粒和非晶质的硅酸锂纳米颗粒并进行混合。纳米颗粒的制作使用气相法(例如等离子体法)、液相法(例如液相还原法)等公知的方法即可。

[0102] 工序(c)

[0103] 接着,在例如非活性气体气氛(例如氩气、氮气等气氛)中以加热至600℃～1000℃的状态对混合物进行加压、烧结。烧结可以使用在热压等非活性气氛下能够加压的烧结装置。在烧结时,硅酸盐发生软化并流动以填埋第1硅相之间的间隙。其结果,可以得到将硅酸

盐相作为海部、将第1硅相作为岛部的致密的块状的烧结体。若将得到的烧结体粉碎，则可以得到硅酸盐复合颗粒。

[0104] 工序(iii)

[0105] 接着，可以用导电性材料覆盖复合颗粒表面的至少一部分而形成导电层。作为用导电性碳材料覆盖复合颗粒表面的方法，可以示例出如下方法：将乙炔、甲烷等烃气作为原料的CVD法；将煤沥青、石油沥青、酚醛树脂等与复合颗粒进行混合，在非活性气氛(例如，氩气、氮气等气氛)中以700℃～950℃进行加热使其碳化的方法等。另外，还可以在复合颗粒的表面附着炭黑。

[0106] 工序(iv)

[0107] 可以进行用酸清洗复合颗粒(包括表面具有导电层的情况)的工序。例如，通过用酸性水溶液清洗复合颗粒，从而能够使原料硅与硅酸锂复合化时可能产生的微量的碱成分溶解、去除。作为酸性水溶液，可以使用盐酸、氢氟酸、硫酸、硝酸、磷酸、碳酸等无机酸的水溶液、柠檬酸、乙酸等有机酸的水溶液。

[0108] 图1示意性示出用导电层覆盖的硅酸盐复合颗粒20的截面作为第1含硅材料的一例。

[0109] 硅酸盐复合颗粒(基础颗粒)23具备硅酸锂相21及分散在硅酸锂相21内的硅相22。硅酸盐复合颗粒(基础颗粒)23具有在硅酸锂相21的基质中分散有细小的硅相22的海岛结构。硅酸盐复合颗粒(基础颗粒)23的表面被导电层26覆盖。

[0110] 硅酸锂相21中可以分散有氧化硅相(未图示)。通过Si-NMR而测定的硅酸盐复合颗粒(基础颗粒)23中SiO_2所占含量例如优选30质量％以下，更优选低于7质量％。

[0111] 硅酸盐复合颗粒(基础颗粒)23除上述以外还可以包含其它成分。例如碳材料、ZrO_2等氧化物、碳化物等增强材料可以以相对于基础颗粒23而言低于10质量％的方式包含。

[0112] 接着，对第2含硅材料的制造方法进行示例。

[0113] (i)第1方法

[0114] 将原料硅和碳源混合，使用球磨机之类的粉碎装置，边将原料硅和碳源的混合物细粒化边粉碎并复合化。也可以在混合物中添加有机溶剂进行湿式粉碎。此时，原料硅被微粉碎而生成第2硅相。第2硅相分散在碳源的基质中。

[0115] 作为碳源，例如可以使用羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、聚乙烯醇、聚环氧乙烷、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂、纤维素、蔗糖等糖类、石油沥青、煤沥青、焦油等，没有特别限定。

[0116] 作为有机溶剂，可以使用醇、醚、脂肪酸、烷烃、环烷烃、硅酸酯、金属醇盐等。

[0117] 接着，将第2硅相与碳源的复合物在非活性气体气氛(例如氩气、氮气等气氛)中加热至700℃～1200℃，使碳源碳化，生成无定形碳。由此，可以得到在包含无定形碳的碳相中分散有第2硅相的第2含硅材料。

[0118] (ii)第2方法

[0119] 将原料硅和碳材料(以下也称为第2碳材料)混合，使用球磨机之类的粉碎装置，边将原料硅和第2碳材料的混合物细粒化边进行粉碎和复合化。也可以在混合物中添加有机溶剂进行湿式粉碎。此时，原料硅被微粉碎而生成第2硅相。第2硅相分散在第2碳材料的基

质中。

[0120] 通过上述那样的原料硅与第2碳材料的复合化，从而可以得到在无定形碳的碳相中分散有第2硅的第2含硅材料。然后，也可以将第2含硅材料在非活性气体气氛中加热至700℃～1200℃。

[0121] 作为第2碳材料，优选无定形碳，可以使用易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)、炭黑等。作为炭黑，可列举出乙炔黑、科琴黑等。即使在使用石墨作为第2碳材料的情况下，在使用粉碎装置得到第2硅与碳材料的复合物时，石墨的晶体结构也几乎消失，形成无定形碳的碳相。

[0122] 接着，本发明的实施方式的二次电池具备正极、负极、电解质和夹设于正极与负极之间的分隔件。负极包含第1碳材料、第1含硅材料和第2含硅材料。以下对本发明的实施方式的二次电池所具备的负极、正极、电解质和分隔件进行说明。

[0123] [负极]

[0124] 负极例如具备负极集电体及形成于负极集电体表面且包含负极活性物质的负极复合材料层。负极复合材料层可以通过将在分散介质中分散有负极复合材料的负极浆料涂布于负极集电体表面，并进行干燥而形成。还可以根据需要将干燥后的涂膜压延。

[0125] 负极复合材料可以包含负极活性物质作为必需成分，且包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。负极活性物质包含第1碳材料及第1和第2含硅材料。

[0126] 作为负极集电体，使用无孔的导电性基板(金属箔等)、多孔的导电性基板(网格体、网体、冲孔片等)。作为负极集电体的材质，可以示例出不锈钢、镍、镍合金、铜、铜合金等。

[0127] 粘结剂可以示例出氟树脂、聚烯烃树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、乙烯基树脂、丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸及其衍生物等。这些可以单独使用1种，还可以组合使用2种以上。

[0128] 作为导电剂，可以示例出炭黑、导电性纤维、氟化碳、有机导电性材料等。这些可以单独使用1种，还可以组合使用2种以上。

[0129] 作为增稠剂，可列举出羧甲基纤维素(CMC)、聚乙烯醇等。这些可以单独使用1种，还可以组合使用2种以上。

[0130] 作为分散介质，可以示例出水、醇、醚、N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、或它们的混合溶剂等。

[0131] [正极]

[0132] 正极例如具备正极集电体及形成在正极集电体表面的正极复合材料层。正极复合材料层可以通过将在分散介质中分散有正极复合材料的正极浆料涂布于正极集电体表面，并进行干燥而形成。还可以根据需要将干燥后的涂膜压延。

[0133] 正极复合材料可以包含正极活性物质作为必需成分，且包含粘结剂、导电剂等作为任意成分。

[0134] 作为正极活性物质，可以使用锂复合金属氧化物。作为锂复合金属氧化物，例如可列举出Li_aCoO_2、Li_aNiO_2、Li_aMnO_2、$Li_aCo_bNi_{1-b}O_2$、$Li_aCo_bM_{1-b}O_c$、$Li_aNi_{1-b}M_bO_c$、$Li_aMn_2O_4$、$Li_aMn_{2-b}M_bO_4$、$LiMePO_4$、Li_2MePO_4F。此处，M为选自由Na、Mg、Sc、Y、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Al、Cr、Pb、Sb和B组成的组中的至少1种。Me至少包含过渡元素(例如，包含选自由Mn、Fe、Co、Ni组成的组中的至少1种)。此处，为$0\leqslant a\leqslant 1.2$、$0\leqslant b\leqslant 0.9$、$2.0\leqslant c\leqslant 2.3$。需要说明的是，表示锂的摩尔

比的a值是刚制作活性物质后的值，根据充放电而增减。

[0135] 作为粘结剂和导电剂，可以使用与对于负极所示例的同样者。作为导电剂，可以使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0136] 正极集电体可以使用基于负极集电体的导电性基板。作为正极集电体的材质，例如可以示例出不锈钢、铝、铝合金、钛等。

[0137] [电解质]

[0138] 电解质(或电解液)包含溶剂和溶解于溶剂中的锂盐。电解质中的锂盐的浓度例如为0.5～2mol/L。电解质还可以含有公知的添加剂。

[0139] 溶剂使用水系溶剂或非水溶剂。作为非水溶剂，例如使用环状碳酸酯、链状碳酸酯、环状羧酸酯等。作为环状碳酸酯，可列举出碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚乙酯(EC)等。作为链状碳酸酯，可列举出碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)等。作为环状羧酸酯，可列举出γ-丁内酯(GBL)、γ-戊内酯(GVL)等。非水溶剂可以单独使用1种，还可以组合使用2种以上。

[0140] 作为锂盐，例如可以使用含氯酸的锂盐($LiClO_4$、$LiAlCl_4$、$LiB_{10}Cl_{10}$等)、含氟酸的锂盐($LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、$LiCF_3CO_2$等)、含氟酰亚胺的锂盐($LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(CF_3SO_2)(C_4F_9SO_2)$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$等)、卤化锂(LiCl、LiBr、LiI等)等。锂盐可以单独使用1种，还可以组合使用2种以上。

[0141] [分隔件]

[0142] 在正极与负极之间，期望夹设分隔件。分隔件的离子透过度高，且具备适度的机械强度和绝缘性。作为分隔件，可以使用微多孔薄膜、机织布、非织造布等。作为分隔件的材质，例如，可以使用聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。

[0143] 作为二次电池的结构的一例，可列举出将正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组与电解质收纳于外壳体中的结构。或者，还可以代替卷绕型的电极组，应用将正极和负极隔着分隔件层叠而成的层叠型的电极组等其它形态的电极组。二次电池可以为例如圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等任意的形态。

[0144] 图2是将本发明的一实施方式的方形的二次电池的一部分切去的概略立体图。

[0145] 电池具备：有底方形的电池外壳4、收纳于电池外壳4内的电极组1和电解质(未图示)及用于将电池外壳4的开口部封口的封口板5。电极组1具有长条状的负极、长条状的正极及夹设于它们之间的分隔件。封口板5具有被密封塞8堵塞的注液口及通过垫片7与封口板5绝缘的负极端子6。

[0146] 负极引线3的一端通过焊接等安装在负极集电体上。正极引线2的一端通过焊接等安装在正极集电体上。负极引线3的另一端与负极端子6电连接。正极引线2的另一端与封口板5电连接。

[0147] 以下基于实施例和比较例对本发明具体地进行说明，本发明不限定于以下的实施例。

[0148] <实施例1>

[0149] [第1含硅材料的制备]

[0150] 将二氧化硅和碳酸锂以原子比：Si/Li成为1.05的方式进行混合，将混合物在950℃空气中焙烧10小时，从而得到式$Li_2Si_2O_5$(z＝0.5)所示的硅酸锂。将得到的硅酸锂粉碎成

平均粒径10μm。

[0151] 将平均粒径10μm的硅酸锂($Li_2Si_2O_5$)和原料硅(3N、平均粒径10μm)以70:30的质量比进行混合。将混合物填充于行星式球磨机(Fritsch Co.,Ltd.公司制、P-5)的锅(SUS制、容积:500mL)中,在锅中放入24个SUS制球(直径20mm)并盖上盖子,在非活性气氛中以200rpm对混合物进行50小时粉碎处理。

[0152] 接着,在非活性气氛中取出粉末状的混合物,在非活性气氛中在通过热压机施加了压力的状态下以800℃焙烧4小时,得到混合物的烧结体(硅-硅酸盐复合体)。

[0153] 然后,将硅-硅酸盐复合体粉碎,通过40μm的筛网后,将得到的硅酸盐复合颗粒与煤沥青(JFE Chemical Corporation制、MCP250)混合,将混合物在非活性气氛中以800℃进行焙烧,用导电性碳覆盖硅酸盐复合颗粒的表面而形成导电层。导电层的覆盖量相对于硅酸盐复合颗粒与导电层的总质量为5质量%。然后,使用筛子,得到具有导电层的平均粒径10μm的硅酸盐复合颗粒(第1含硅颗粒)。

[0154] 此处,使用激光衍射式粒度分布测定装置(Microtrac株式会社制的MT3300EXII)测定第1含硅颗粒的体积基准的粒度分布,将累积体积50%时的粒径作为平均粒径。

[0155] 由硅酸盐复合颗粒通过XRD分析归属于Si(111)面的衍射峰利用谢勒式计算出的第1硅相的微晶尺寸为15nm。

[0156] 利用上述方法(ICP-AES)对硅酸锂相的组成进行分析,结果Si/Li比为1.0,通过Si-NMR测得的$Li_2Si_2O_5$的含量为70质量%(第1硅相的含量为30质量%)。

[0157] [第2含硅材料的制备]

[0158] 将碳源的煤沥青(JFE Chemical Corporation制、MCP250)与原料硅(3N、平均粒径10μm)以50:50的质量比进行混合。将混合物填充于行星式球磨机(Fritsch Co.,Ltd.公司制、P-5)的锅(SUS制、容积:500mL)中,在锅中放入24个SUS制球(直径20mm)并盖上盖子,在非活性气氛中以200rpm对混合物进行50小时粉碎处理,得到第2硅相与碳源的复合物。

[0159] 接着,将第2硅相与碳源的复合物在非活性气体气氛中进行焙烧,使碳源碳化,得到在包含无定形碳的碳相中分散有第2硅相的第2含硅材料。然后,使用气流粉碎机,得到平均粒径10μm的第2含硅颗粒。

[0160] 此处,使用激光衍射式粒度分布测定装置(Microtrac株式会社制的MT3300EXII)测定第2含硅颗粒的体积基准的粒度分布,将累积体积50%时的粒径作为平均粒径。

[0161] 由第2含硅颗粒通过XRD分析归属于Si(111)面的衍射峰利用谢勒式计算出的第2硅相的微晶尺寸为15nm。

[0162] <颗粒破坏强度>

[0163] 测定得到的第1含硅材料或第2含硅材料的颗粒破坏强度。准备拍摄图像中得到的粒径为5μm以上且20μm以下的颗粒各10个。逐渐增大载荷的同时将位移速度设为5μm/秒,使用前端直径为50μm的扁平压头对颗粒进行压缩,求出直至颗粒破坏时的载荷。作为微型压缩试验器,使用株式会社岛津制作所制的MCT-211。求出10个颗粒的颗粒破坏强度的平均值。

[0164] [第1碳材料]

[0165] 准备平均粒径Dc为20μm的球状的石墨。此处,使用激光衍射式粒度分布测定装置(Microtrac株式会社制的MT3300EXII)测定石墨的体积基准的粒度分布,将累积体积50%

时的粒径作为平均粒径。

[0166] [负极的制作]

[0167] 将具有导电层的第1含硅颗粒与第2含硅颗粒与石墨以3:3:94的质量比进行混合，用作负极活性物质。将负极活性物质与羧甲基纤维素钠(CMC-Na)与丁苯橡胶(SBR)以97.5:1:1.5的质量比进行混合，添加水后，使用混合机(PRIMIX Corporation公司制、T.K.HIVIS MIX.)进行搅拌，制备了负极浆料。

[0168] 接着，在铜箔的表面以每1m^2的负极复合材料的质量为190g的方式涂布负极浆料，使涂膜干燥后进行压延，得到在铜箔的两面形成了密度1.5g/cm^3的负极复合材料层的负极。

[0169] [正极的制作]

[0170] 将锂镍复合氧化物($LiNi_{0.8}Co_{0.18}Al_{0.02}O_2$)与乙炔黑与聚偏二氟乙烯以95:2.5:2.5的质量比进行混合，添加N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)后，使用混合机(PRIMIX Corporation公司制、T.K.HIVIS MIX.)进行搅拌，制备了正极浆料。接着，在铝箔的表面涂布正极浆料，使涂膜干燥后进行压延，制作了在铝箔的两面形成了密度3.6g/cm^3的正极复合材料层的正极。

[0171] [电解液的制备]

[0172] 在非水溶剂中溶解锂盐而制备了电解液。非水溶剂使用以20:40:40的体积比包含碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和乙酸甲酯(MA)的混合溶剂。电解液中的$LiPF_6$的浓度为1.0mol/L。

[0173] [二次电池的制作]

[0174] 在各电极上分别安装极耳，以极耳位于最外周部的方式隔着分隔件将正极和负极卷绕成螺旋状，从而制作电极组。将电极组插入铝层压膜制的外壳体内，在105℃下进行2小时真空干燥后，注入电解液，将外壳体的开口部密封，得到电池A1。

[0175] <实施例2～4和比较例1～3>

[0176] 使用表1所示的组成的负极活性物质，除此以外与实施例1同样地制作实施例2、3、4的电池A2、A3、A4和比较例1、2、3的电池B1、B2、B3。表1(和后述的表2、3)中，将第1含硅材料表示为第1Si材料、第2含硅材料表示为第2Si材料。需要说明的是，电池A4中，通过变更焙烧温度来控制颗粒破坏强度Mb。

[0177] [评价]

[0178] 利用以下的方法对上述中制作的各电池进行评价。

[0179] 对于制作后的各电池，以0.3It的电流进行恒定电流充电直至电压达到4.2V，然后，以4.2V的恒定电压进行恒定电压充电直至电流达到0.015It。然后，以0.3It的电流进行恒定电流放电直至电压达到2.75V。充电与放电之间的停顿期间为10分钟。充放电在25℃的环境下进行。

[0180] 需要说明的是，(1/X)It表示电流，(1/X)It(A)＝额定容量(Ah)/X(h)，X表示用于将额定容量的电量进行充电或放电的时间。例如，0.5It是指X＝2、电流值为额定容量(Ah)/2(h)。

[0181] 在上述充放电的条件下重复进行充放电。求出第300次循环的放电容量相对于第1次循环的放电容量的比例(百分率)作为充放电循环中的容量维持率。将评价结果与颗粒破

坏强度的信息一同示于表1。

[0182] [表1]

[0183]

电池	石墨（质量%）	第1Si材料（质量%）	Ma（MPa）	第2Si材料（质量%）	Mb（MPa）	B/A	（A+B）/（A+B+C）（%）	Mb/Ma	循环寿命
A1	94	3	716	3	487	1.0	6	0.680	110
A2	91	3	716	6	487	2.0	9	0.680	106
A3	91	6	716	3	487	0.5	9	0.680	104
A4	94	3	716	3	268	1	6	0.374	102
B1	94	0	-	6	487	-	6	-	98
B2	94	6	716	0	-	0	6	-	100
B3	91	9	716	0	-	0	9	-	90

[0184] 根据表1可知:在第1含硅材料单独与石墨组合使用的情况(电池B2、B3)下,为了维持循环特性,将第1含硅材料的用量限制为少量。即使在负极活性物质中第1含硅材料占9质量%的情况下,循环寿命也远远低于第1含硅材料占6质量%的情况(B2)。另一方面,在石墨与第1和第2含硅材料组合使用时循环特性比单独使用第1含硅材料的情况(B2)改善,进而,即使在负极活性物质中第1和第2含硅材料的总量占9质量%的情况(A2、A3)下,循环特性也比单独使用第1含硅材料的情况(B2)改善,而且,B/A比为1.0的电池A1得到了最优异的循环特性。

[0185] <实施例5～7和比较例4、5>

[0186] 使用表2所示的组成的负极活性物质,除此以外,与实施例1同样地制作实施例5、6、7的电池A5、A6、A7和比较例4、5的电池B4、B5,同样地进行评价。此处,通过热压的施加压力来控制颗粒破坏强度Ma,通过焙烧温度来控制Mb。

[0187] [表2]

[0188]

电池	石墨（质量%）	第1Si材料（质量%）	Ma（MPa）	第2Si材料（质量%）	Mb（MPa）	B/A	（A+B）/（A+B+C）（%）	Mb/Ma	循环寿命
A5	88	2	647	10	381	5	12	0.590	106
A6	89	5	647	6	381	1.2	11	0.590	106
A7	90	4	647	6	381	1.5	10	0.590	107
B4	87	0	-	13	381	-	13	-	99
B5	90	10	647	0	-	0	10	-	100

[0189] <实施例8、9和比较例6、7>

[0190] 使用表3所示的组成的负极活性物质,除此以外,与实施例1同样地制作实施例8、9的电池A8、A9和比较例6、7的电池B6、B7,同样地进行评价。此处,通过热压的施加压力来控制颗粒破坏强度Ma,通过焙烧温度来控制Mb。

[0191] [表3]

[0192]

电池	石墨（质量%）	第1Si材料（质量%）	Ma（MPa）	第2Si材料（质量%）	Mb（MPa）	B/A	（A+B）／（A+B+C）（%）	Mb/Ma	循环寿命
A8	76	5	682	19	712	3.8	24	1.044	106
A9	82	3	446	15	712	5.0	18	1.597	105
B6	77	0	-	23	712	-	23	-	99
B7	80	20	446	0	-	0	20	-	100

[0193] 根据表2、3可以理解，即使在将负极活性物质的组成进行了各种变化的情况下，在将石墨与第1和第2含硅材料组合使用时，也可以得到良好的循环特性。

[0194] 产业上的可利用性

[0195] 本发明的二次电池在移动通信设备、便携电子设备等的主电源中是有用的。

[0196] 附图标记说明

[0197] 1：电极组、2：正极引线、3：负极引线、4：电池外壳、5：封口板、6：负极端子、7：垫片、8：密封塞、20：用导电层覆盖的硅酸盐复合颗粒、21：硅酸锂相、22：第1硅相、23：硅酸盐复合颗粒、26：导电层

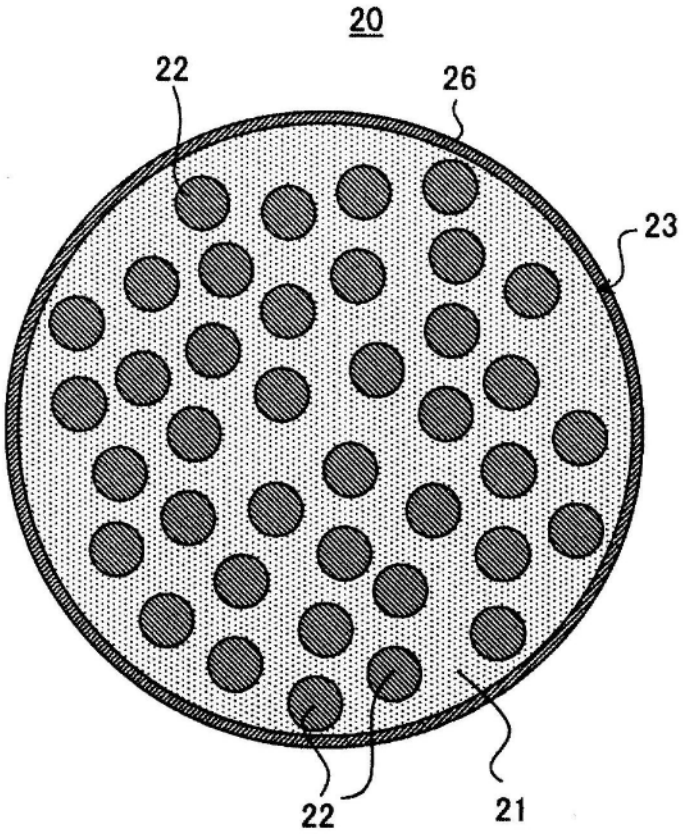


图1

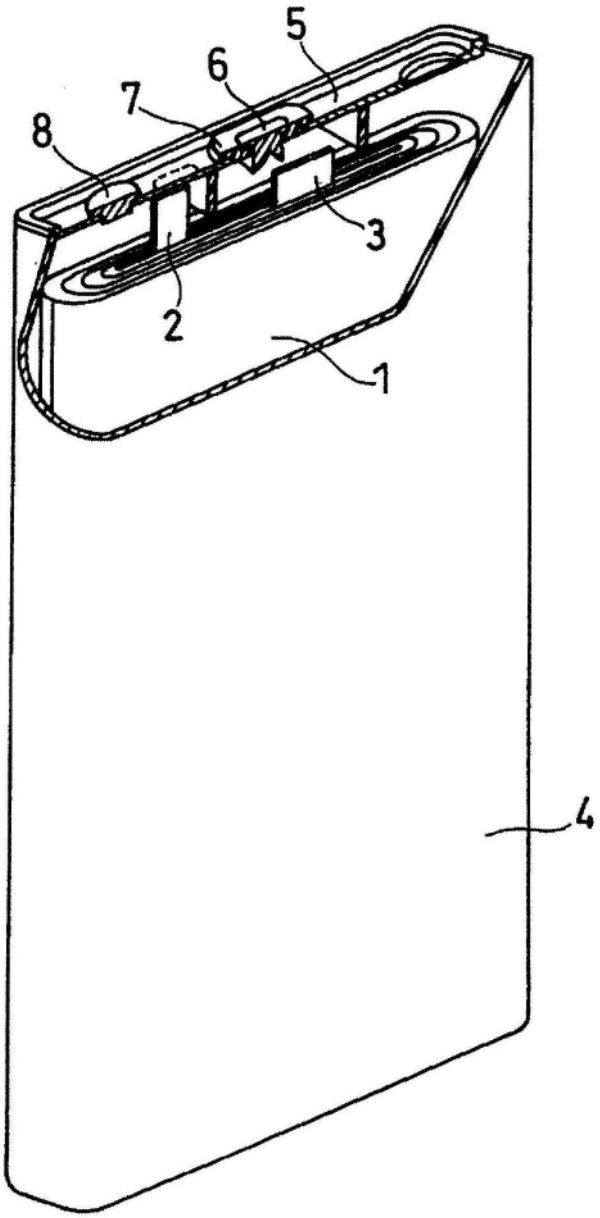


图2