



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119856295 A

(43) 申请公布日 2025.04.18

(21) 申请号 202380064636.X

(22) 申请日 2023.09.13

(30) 优先权数据

2022-156810 2022.09.29 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/033413 2023.09.13

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/070708 JA 2024.04.04

(71) 申请人 松下知识产权经营株式会社

地址 日本

(72) 发明人 佐藤慎 佐藤阳祐 坂田基浩

(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 4/38 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

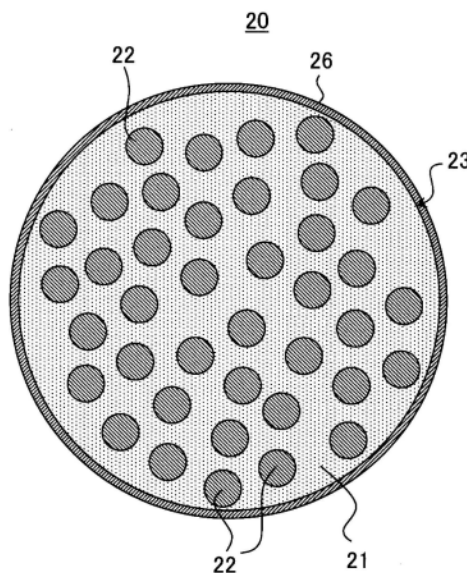
权利要求书2页 说明书20页 附图2页

(54) 发明名称

二次电池用负极材料和二次电池

(57) 摘要

一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层。覆盖层包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物。



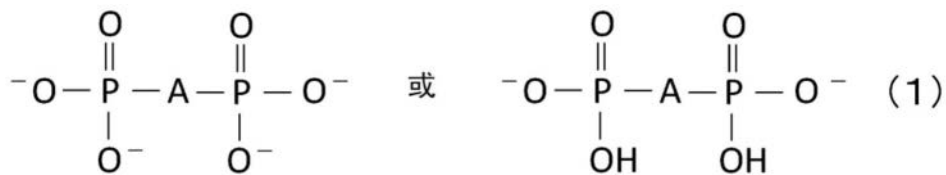
1. 一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖所述含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层,

所述覆盖层包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物。

2. 根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,所述含硅颗粒包含复合颗粒,所述复合颗粒包含离子传导相和分散在所述离子传导相内的硅相。

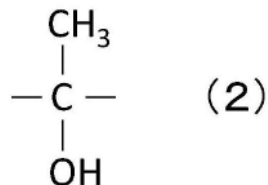
3. 根据权利要求2所述的二次电池用负极材料,其中,所述离子传导相包含选自自由硅酸盐相、氧化硅相和碳相组成的组中的至少1种。

4. 根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,所述磷酸盐化合物包含选自自由含有通式(1)所示的阴离子的磷酸盐化合物、聚磷酸盐化合物和偏磷酸盐化合物组成的组中的至少1种磷酸盐化合物,



通式(1)中,A为有机基团或氧原子。

5. 根据权利要求4所述的二次电池用负极材料,其中,所述有机基团由式(2)表示,



6. 根据权利要求4所述的二次电池用负极材料,其中,所述聚磷酸盐化合物包含选自自由三聚磷酸盐和四聚磷酸盐组成的组中的至少1种。

7. 根据权利要求4所述的二次电池用负极材料,其中,所述偏磷酸盐化合物包含选自自由三偏磷酸盐和六偏磷酸盐组成的组中的至少1种。

8. 根据权利要求4所述的二次电池用负极材料,其中,所述磷酸盐化合物包含选自自由三聚磷酸钠、四聚磷酸钠、三偏磷酸钠、六偏磷酸钠、三偏磷酸钾、六偏磷酸钾、依替磷酸二钠、依替磷酸四钠、焦磷酸钠、焦磷酸钾、焦磷酸钙和焦磷酸铁组成的组中的至少1种。

9. 根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,所述磷酸盐化合物包含选自自由磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸三钾、磷酸三锂、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵、磷酸二氢钙、磷酸氢二钙、磷酸三钙、磷酸二氢镁、磷酸氢二镁、磷酸三镁、磷酸二氢铝、磷酸氢二铝、磷酸三铝、磷酸二氢锰、磷酸锌和磷酸硼组成的组中的至少1种。

10. 根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,附着于所述含硅颗粒的表面的所述磷酸盐化合物的量相对于所述含硅颗粒的100质量份为1质量份以上。

11. 根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,所述疏水性聚合物化合物包含氟树脂。

12. 根据权利要求11所述的二次电池用负极材料,其中,所述氟树脂包含选自自由聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四

氟乙烯-乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯共聚物和聚三氟氯乙烯组成的组中的至少1种。

13. 根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,附着于所述含硅颗粒的表面的所述疏水性聚合物化合物的量相对于所述含硅颗粒的100质量份为1质量份以上。

14. 根据权利要求1所述的二次电池用负极材料,其中,通过飞行时间型二次离子质谱分析,在所述覆盖层中检测出源自所述磷酸盐化合物的离子。

15. 根据权利要求2所述的二次电池用负极材料,其中,在所述复合颗粒与所述覆盖层之间夹设有包含导电性碳材料的导电层。

16. 一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖所述含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层,

所述覆盖层包含磷酸盐化合物和非水溶性聚合物化合物。

17. 一种二次电池,其具备正极、负极和电解质,

所述负极包含权利要求1所述的二次电池用负极材料。

二次电池用负极材料和二次电池

技术领域

[0001] 本公开涉及二次电池用负极材料和二次电池。

背景技术

[0002] 以锂离子二次电池为代表的二次电池被用作便携终端等电子设备的电源、电动汽车等车辆的动力源等。二次电池的负极使用能够吸储和释放锂离子的负极活性物质,作为这样的负极活性物质,通常使用石墨。

[0003] 近些年,对于负极活性物质,研究了比石墨的容量密度更大的含硅材料。

[0004] 专利文献1中,提出了一种二次电池用负极活性物质,其具备:包含Li、Si和M_x(M_x为碱金属、碱土金属、Si以外的元素)的硅酸盐相;分散在前述硅酸盐相中的硅颗粒;以及分散在前述硅酸盐相中的以选自Fe、Cr、Ni、Mn、Cu、Mo、Zn、Al中的1种以上的金属或合金作为主要成分的金属颗粒,相对于前述硅酸盐相中氧以外的元素的总计,各元素的含量是Li为3~45摩尔%,Si为40~78摩尔%,M_x为1~40摩尔%。

[0005] 专利文献2中,提出了一种二次电池用负极活性物质,其具备:包含Li、Si和M_x(M_x为碱金属、碱土金属、Si以外的元素)的硅酸盐相;分散在前述硅酸盐相中的硅颗粒;以及分散在前述硅酸盐相中的氧化物颗粒(该氧化物颗粒包含:含Zr的氧化物颗粒、含Ce的氧化物颗粒、含Ca的氧化物颗粒、含Al的氧化物颗粒、含Fe的氧化物颗粒、含Mg的氧化物颗粒、含Ti的氧化物颗粒和含W的氧化物颗粒中的至少任一者),相对于前述硅酸盐相中氧以外的元素的总计,各元素的含量是Li为3~45摩尔%,Si为40~78摩尔%,M_x为1~40摩尔%。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:国际公开第2019/151016号小册子

[0009] 专利文献2:国际公开第2019/151026号小册子

发明内容

[0010] 发明要解决的问题

[0011] 在二次电池中,由于含硅颗粒与电解质的接触所致的副反应会导致循环特性降低。

[0012] 用于解决问题的方案

[0013] 鉴于上述情况,本公开的一方面涉及一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖前述含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层,前述覆盖层包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物。

[0014] 本公开的另一方面涉及一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖前述含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层,前述覆盖层包含磷酸盐化合物和非水溶性聚合物化合物。

[0015] 本公开的再另一方面涉及一种二次电池,其具备正极、负极和电解质,前述负极包

含上述的二次电池用负极材料。

[0016] 发明的效果

[0017] 根据本公开,能够抑制二次电池的循环特性的降低。

[0018] 本发明的新特征在所附的权利要求书中记载,但关于构成和内容这两者,应与本发明的其他目的和特征一起,根据参照附图的以下详细说明,本发明将能够得到更充分的理解。

附图说明

[0019] 图1是示意性示出本公开的一实施方式的二次电池用负极材料的剖视图。

[0020] 图2是将本公开的一实施方式的二次电池的一部分切去后的概略立体图。

具体实施方式

[0021] 以下,列举例子对本公开的实施例进行说明,但本公开不限于以下说明的例子。以下说明中,有时示例具体的数值、材料,但只要能够得到本公开的效果,就也可以应用其他数值、材料。本说明书中,所谓“数值A~数值B”的记载包含数值A和数值B在内,可以替换读作“数值A以上且数值B以下”。以下说明中,在示例涉及特定的物性、条件等的数值的下限与上限的情况下,只要下限不高于上限,就可以任意组合示例的下限中的任一个与示例的上限中的任一个。在示例多种材料的情况下,可以从其中选择1种单独使用,也可以组合2种以上使用。

[0022] 另外,本公开包括从所附的权利要求书中的多个权利要求中任意选择的2个以上权利要求所述事项的组合。即,只要不产生技术上的矛盾,就可以将从所附的权利要求书中的多个权利要求中任意选择的2个以上权利要求所述的事项进行组合。

[0023] (二次电池用负极材料)

[0024] 本公开的一实施方式的二次电池用负极材料具备含硅颗粒(Si系活性物质)和覆盖含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层。覆盖层包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物。

[0025] 从循环特性的改善和高容量化的观点出发,含硅颗粒优选的是包含离子传导相和分散在离子传导相内的硅相的复合颗粒。离子传导相例如可以包含选自硅酸盐相、氧化硅相和碳相组成的组中的至少1种。以下,也将硅酸盐相和氧化硅相中的至少一者称为“硅化合物相”。也将在硅酸盐相内分散有硅相的复合颗粒称为“含硅酸盐相的复合颗粒”。也将在氧化硅相内分散有硅相的复合颗粒称为“含氧化硅相的复合颗粒”。也将在碳相内分散有硅相的复合颗粒称为“含碳相的复合颗粒”。

[0026] 通过用磷酸盐化合物覆盖含硅颗粒的表面,从而含硅颗粒受到电解质保护,与电解质的副反应得到抑制,该副反应所致的循环特性降低得到抑制。

[0027] 然而,以往,含硅颗粒表面上的磷酸盐化合物的保持性不充分,另外,在制备负极浆料时含硅颗粒表面的磷酸盐化合物容易溶解于水中,无法充分获得磷酸盐化合物带来的效果,对于循环特性而言存在改善的余地。

[0028] 与此相对,本公开中,在覆盖层包含有磷酸盐化合物以及疏水性聚合物。由此,含硅颗粒表面上的磷酸盐化合物的保持性改善,含硅颗粒表面被磷酸盐化合物有效地覆盖。

其结果,可以显著获得磷酸盐化合物所带来的保护含硅颗粒的效果(在复合颗粒的情况下,为抑制离子传导相侵蚀的效果)。其结果,能够大幅改善循环特性。

[0029] 负极例如通过如下方式制作:制备包含负极材料等和水的浆料,将该浆料涂布于负极集电体,进行干燥,根据需要进行压延而形成负极合剂层,从而制作负极。通过在负极材料的表面形成疏水性聚合物化合物,从而在制备包含水的浆料时抑制磷酸盐化合物向水中的溶解。疏水性聚合物化合物期望为兼具优异的粘结性和疏水性的材料。

[0030] 在覆盖层中可以混合存在有一定程度的磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物。覆盖层可以由磷酸盐化合物的层及形成于磷酸盐化合物的层上的疏水性聚合物化合物的层构成。从容易改善磷酸盐化合物的保持性的观点出发,覆盖层的表层部的疏水性聚合物化合物的含有率可以大于覆盖层的内层部。需要说明的是,覆盖层的表层部是指距离覆盖层的最外表面的距离为覆盖层的厚度的1/2以下的区域。覆盖层的内层部是指距离覆盖层的最外表面的距离大于覆盖层的厚度的1/2的区域。

[0031] (磷酸盐化合物)

[0032] 包含磷酸盐化合物的覆盖层为低电阻,具有良好的离子传导性。磷酸盐化合物可以形成具有 $P(=O)O^-$ 结构(也称为“PO结构”)的阴离子和阳离子。阳离子包括金属离子、铵离子(NH_4^+)等。

[0033] 在PO结构中,P与O的结合可以为单键(P-O),也可以为双键(P=O),还可以为介于其中间的键。PO结构也可以构成 PO_3 结构。 PO_3 结构可以包含在例如 PO_3^{3-} 、 HPO_3^{2-} 、 $H_2PO_3^-$ 等聚阴离子中。在覆盖层包含磷酸盐化合物的情况下,利用X射线光电子能谱法(XPS),可观测到源自PO结构(或 PO_3 结构)的峰。

[0034] 作为磷酸盐化合物中能够形成阳离子的金属,可列举出碱金属、铍、镁、碱土金属、过渡金属、铝等。作为碱金属,可列举出钠、钾等。作为碱土金属,可列举出钙等。作为过渡金属,可列举出铁、锰、镍等。磷酸盐化合物可以为无机磷酸盐化合物,也可以为有机磷酸盐化合物。

[0035] 磷酸盐化合物优选包含选自含有通式(1)所示的阴离子的磷酸盐化合物、聚磷酸盐化合物和偏磷酸盐化合物组成的组中的至少1种。



[0037] 通式(1)中,A为有机基团或氧原子。在有机基团的情况下,例如,通式(1)所示的阴离子中的2个磷原子借助碳原子而结合。

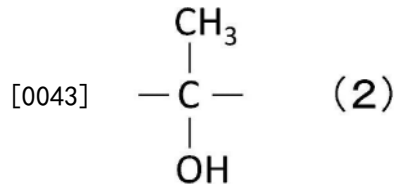
[0038] 在为含有上述通式(1)所示的阴离子的磷酸盐化合物等的情况下,循环特性容易大幅改善。其详细理由并不清楚,但推测如下。

[0039] 上述磷酸盐化合物包含具有多个PO结构的阴离子,这样的磷酸盐化合物能够与电解质的分解物(例如HF)发生反应,可以在覆盖层的表面部或内部形成柔软的聚合物。包含这样的聚合物的覆盖层容易追随含硅颗粒的膨胀和收缩,在充放电循环时,覆盖层对含硅颗粒的保护效果能够被维持得更牢固。另外,还能够抑制颗粒破裂所致的颗粒孤立化。另外,包含该聚合物的覆盖层为低电阻,离子传导性良好。

[0040] 上述磷酸盐化合物具有多个PO结构,与水的亲和性良好,在水中的分散性优异。在后述的负极材料制作方法的第1工序的湿式混合过程中,通过将磷酸盐化合物分散在水中且以该状态与含硅颗粒混合,从而含硅颗粒的表面容易被磷酸盐化合物均匀地覆盖,磷酸盐化合物的覆盖性得到提高。

[0041] 覆盖层可以包含如下至少一种磷酸盐化合物:含有通式(1)所示的一种阴离子和阳离子的磷酸盐化合物;以及含有通式(1)所示的另一种阴离子和阳离子的磷酸盐化合物。

[0042] 通式(1)中的A为有机基团,有机基团优选具有由式(2)所示的结构。



[0044] 在此情况下,含有通式(1)所示的阴离子的磷酸盐化合物为依替膦酸盐。作为依替膦酸盐,例如可列举出依替膦酸二钠($\text{C}_2\text{H}_6\text{Na}_2\text{O}_7\text{P}_2$)、依替膦酸四钠($\text{C}_2\text{H}_4\text{Na}_4\text{O}_7\text{P}_2$)等。

[0045] 作为含有通式(1)所示的阴离子、且通式(1)中的A为有机基团的磷酸盐化合物,除了依替膦酸盐以外,可列举出氯屈膦酸盐、替屈膦酸盐等。

[0046] 含有通式(1)所示的阴离子、且通式(1)中的A为氧原子的磷酸盐化合物为焦磷酸盐。作为焦磷酸盐,例如可列举出焦磷酸钠($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、焦磷酸钾($\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$)、焦磷酸钙($\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$)、焦磷酸铁($\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$)等。

[0047] 聚磷酸盐化合物例如包含选自由三聚磷酸盐和四聚磷酸盐组成的组中的至少1种。作为三聚磷酸盐,例如可列举出三聚磷酸钠($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$)等。作为四聚磷酸盐,例如可列举出四聚磷酸钠($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$)等。

[0048] 偏磷酸盐化合物例如包含选自由三偏磷酸盐和六偏磷酸盐组成的组中的至少1种。作为三偏磷酸盐,可列举出三偏磷酸钠($(\text{NaPO}_3)_3$)、三偏磷酸钾($(\text{KPO}_3)_3$)等。作为六偏磷酸盐,例如可列举出六偏磷酸钠($(\text{NaPO}_3)_6$)、六偏磷酸钾($(\text{KPO}_3)_6$)等。

[0049] 其中,从容易在覆盖层中形成柔软的源自磷酸盐化合物的聚合物、在充放电循环时覆盖层对含硅颗粒的保护效果被维持得更牢固这样的观点出发,磷酸盐化合物优选依替膦酸盐。依替膦酸盐具有许多羟基,与水的亲和性良好,从在水中的分散性进一步改善的观点出发,它也是优选的。

[0050] 另外,作为磷酸盐化合物,可以为包含 PO_4^{3-} 、 HPO_4^{2-} 或 H_2PO_4^- 的阴离子和阳离子的无机磷酸的盐。作为这样的磷酸盐化合物,可列举出磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸三钾、磷酸三锂、 LiH_2PO_4 、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵、磷酸二氢钙、磷酸氢二钙、磷酸三钙、磷酸二氢镁、磷酸氢二镁、磷酸三镁、磷酸二氢铝、磷酸氢二铝、磷酸三铝、磷酸二氢锰、磷酸锌、磷酸硼等。

[0051] 覆盖含硅颗粒表面的磷酸盐化合物的量(以下,也称为磷酸盐化合物的负载量)相对于含硅颗粒的100质量份可以为1质量份以上(或2质量份),可以为1质量份以上且10质量份以下,也可以为5质量份以上且10质量份以下。

[0052] 磷酸盐化合物的负载量为1质量份以上时,能够用磷酸盐化合物充分地覆盖含硅颗粒表面,容易获得磷酸盐化合物带来的副反应抑制效果。磷酸盐化合物的负载量为1质量份以上且10质量份以下的范围内时,该负载量越大,越容易改善循环特性。磷酸盐化合物的

负载量为10质量份以下时,容易获得低电阻的负极材料(覆盖层)。

[0053] 覆盖层的厚度优选薄得实质上不影响含硅颗粒的平均粒径的程度。从保护含硅颗粒免受电解液影响的观点出发,覆盖层的厚度优选1nm以上。从抑制电阻增大的观点出发,覆盖层的厚度优选300nm以下。覆盖层的厚度可以小于后述导电层的厚度。覆盖层的厚度可以通过使用电子显微镜对含硅颗粒进行截面观察来测量。电子显微镜使用扫描型电子显微镜(SEM)或TEM(透射式电子显微镜)。

[0054] 负极材料的覆盖层中所含的磷酸盐化合物可以通过利用例如飞行时间型二次离子质谱分析(TOF-SIMS)加以确认。在覆盖层中,可检测出源自磷酸盐化合物的离子。

[0055] (疏水性聚合物化合物)

[0056] 疏水性聚合物化合物期望具有良好的粘结性和热熔性。在此情况下,能够通过疏水性聚合物化合物将磷酸盐化合物牢固地负载于含硅颗粒的表面,容易稳定地获得磷酸盐化合物所带来的抑制副反应的效果。疏水性聚合物化合物几乎不溶于水。

[0057] 从对电解质的稳定性的观点出发,疏水性聚合物化合物优选包含氟树脂。氟树脂优选包含选自聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟乙烯-乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯共聚物和聚三氟氯乙烯组成的组中的至少1种。其中,更优选PVDF。在PVDF的情况下,具有良好的粘结性,熔点低,在低的热处理温度下能够形成覆盖层。

[0058] 疏水性聚合物化合物除了聚偏二氟乙烯之外可以包含含有偏氟乙烯单元的聚合物。含有偏氟乙烯单元的聚合物的例子包括偏氟乙烯与其他单体的共聚物。其他单体的例子包括六氟丙烯(HFP)和四氟乙烯(TFE)。作为含有偏氟乙烯单元的高分子,可列举出聚偏二氟乙烯及其改性物、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物等。在含有偏氟乙烯单元的高分子中,偏氟乙烯单元的含有率例如为30摩尔%以上,可以为50摩尔%以上。

[0059] 覆盖含硅颗粒表面的疏水性聚合物化合物的量(以下,也称为疏水性聚合物化合物的负载量)相对于含硅颗粒的100质量份可以为1质量份以上(或2质量份以上),可以为1质量份以上且10质量份以下,可以为1质量份以上且6质量份以下,也可以为2质量份以上且6质量份以下。

[0060] 疏水性聚合物化合物的负载量为1质量份以上时,可以充分地获得疏水性聚合物化合物所带来的改善磷酸盐化合物在含硅颗粒表面的保持性的效果。疏水性聚合物化合物的负载量为6质量份以下时,容易获得低电阻的负极材料(覆盖层)。

[0061] 在覆盖层包含磷酸盐化合物和氟树脂(例如PVDF)的情况下,可利用以下的方法求出磷酸盐化合物和氟树脂的负载量(相对于含硅颗粒100质量份而言的量)。

[0062] 用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)清洗负极材料,使氟树脂溶解,求出溶解前后的NMP的质量差作为氟树脂的质量。然后,用水清洗不溶解于NMP的残留物,使磷酸盐化合物溶解。通过电感耦合等离子体(ICP)发射光谱分析等定量分析,求出溶解于水中的磷酸盐化合物的质量。

[0063] 负极材料具备含硅化合物相的复合颗粒(或者硅单质或硅合金的颗粒)的情况下,求出不溶解于水和NMP的残留物的质量作为含硅化合物相的复合颗粒(或者硅单质或硅合金的颗粒)的质量。

[0064] 负极材料具备具有导电层的含硅化合物相的复合颗粒的情况下,对于不溶解于水和NMP的残留物,使用碳硫分析装置等进行碳的定量分析。所求出的碳量源自导电层的碳材料。求出由不溶解于水和NMP的残留物的质量减去通过分析求出的碳的质量而得到的值作为含硅化合物相的复合颗粒的质量。

[0065] 使用上述求出的氟树脂的质量和含硅颗粒的质量,根据(氟树脂的质量/含硅颗粒的质量)×100求出氟树脂的负载量。

[0066] 使用上述求出的磷酸盐化合物的质量和含硅颗粒的质量,根据(磷酸盐化合物的质量/含硅颗粒的质量)×100求出磷酸盐化合物的负载量。

[0067] 覆盖层的厚度优选薄得实质上不影响含硅颗粒的平均粒径的程度。从保护含硅颗粒免受电解液影响的观点出发,覆盖层的厚度优选1nm以上。从抑制电阻增大的观点出发,覆盖层的厚度优选300nm以下。覆盖层的厚度可以小于后述的导电层的厚度。覆盖层的厚度可以通过使用电子显微镜对含硅颗粒进行截面观察来测量。电子显微镜使用扫描型电子显微镜(SEM)或TEM(透射式电子显微镜)。

[0068] (导电层)

[0069] 在含硅颗粒为复合颗粒的情况下,根据离子传导相的成分不同,有时会使导电性相对较低。从改善导电性的观点出发,可以在复合颗粒与覆盖层之间夹设包含导电性碳材料的导电层。即,覆盖层可以以覆盖复合颗粒表面的导电层的方式形成。导电层的厚度优选实质上薄至不影响复合颗粒的平均粒径的程度。从确保导电性的观点出发,导电层的厚度优选1nm以上。从抑制电阻增大的观点出发,覆盖层和导电层的总厚度优选300nm以下。导电层的厚度可以与覆盖层的情况同样地进行测量。

[0070] 导电层是通过将导电性碳材料的原料与复合颗粒混合,对混合物进行烧成,使导电性碳材料的原料碳化而形成的。作为导电性材料的原料,例如可以使用煤沥青或煤焦沥青、石油沥青、酚醛树脂等。对导电性碳材料的原料与复合颗粒的混合物进行烧成是例如在非活性气氛(例如,氩气、氮气等气氛)中进行的。烧成温度优选为450°C以上且1000°C以下。若在上述温度范围内,则容易在结晶性低的硅酸盐相中形成导电性高的导电层。烧成温度优选为550°C以上且900°C以下,更优选为650°C以上且850°C以下。烧成时间例如为1小时以上且10小时以下。

[0071] (二次电池用负极材料的制作方法)

[0072] 二次电池用负极材料的制作方法(覆盖层的形成方法)例如包括以下的第1工序~第3工序。

[0073] 第1工序:对磷酸盐化合物和含硅颗粒进行湿式混合、干燥。如此,得到第1中间体(在表面附着有磷酸盐化合物的含硅颗粒)。

[0074] 第2工序:对第1中间体和疏水性聚合物化合物进行干式混合。如此,得到第2中间体(在表面附着有磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物的含硅颗粒)。

[0075] 第3工序:在非活性气氛中对第2中间体进行热处理。如此,在含硅颗粒的表面形成包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物的覆盖层。

[0076] 第1工序和第2工序可以在大气中进行,但优选在非活性气氛中进行。

[0077] (第1工序)

[0078] 第1工序的湿式混合中,可以将磷酸盐化合物和溶剂(分散介质)进行混合,然后,

将磷酸盐化合物的溶液(分散液)与含硅颗粒进行混合。

[0079] 溶剂(分散介质)可以使用水、醇等,其中优选水。在此情况下,用磷酸盐化合物容易均匀地覆盖含硅颗粒的表面。

[0080] 第1工序中的磷酸盐化合物的添加量相对于含硅颗粒100质量份可以为1质量份以上(或2质量份以上)且10质量份以下。

[0081] (第2工序)

[0082] 干式混合可以利用球磨机进行。第2工序中的疏水性聚合物化合物的添加量相对于含硅颗粒100质量份可以为1质量份以上(或2质量份以上)且6质量份以下。

[0083] (第3工序)

[0084] 在热处理工序中,第2中间体被加热至例如疏水性聚合物化合物的熔点以上的温度。通过热处理工序,疏水性聚合物化合物液化,以填充含硅颗粒与磷酸盐化合物的颗粒的间隙、以及磷酸盐化合物的颗粒彼此的间隙的方式渗透、扩散至含硅颗粒和磷酸盐化合物的颗粒的周围。由此,含硅颗粒表面上的磷酸盐化合物的保持性得到大幅提高。通过将热处理第2中间体所得者进行破碎,得到具有覆盖层的含硅颗粒。含硅颗粒为在表面具有导电层的复合颗粒的情况下,也可以隔着导电层在含硅颗粒的表面形成覆盖层。

[0085] 热处理期望在疏水性聚合物化合物的熔点以上且疏水性聚合物化合物的分解温度以下的温度下进行。使用聚偏二氟乙烯(PVDF)作为疏水性聚合物化合物的情况下,热处理温度为PVDF的熔点(150°C~170°C)以上且分解温度(340°C)以下即可,优选例如200°C~250°C。热处理在非活性气体气氛下进行即可。热处理时间为例如1~3小时左右即可。

[0086] 通过上述的负极材料的制作方法,容易形成覆盖层的表层部的疏水性聚合物化合物的含有率比覆盖层的内层部大的覆盖层。需要说明的是,覆盖层的深度方向的成分分析可以使用X射线光电子能谱法(XPS)、飞行时间型二次离子质谱分析法(TOF-SIMS)等。

[0087] 第1工序中添加的磷酸盐化合物和第2工序中添加的疏水性聚合物化合物的粒径优选分别小于含硅颗粒的粒径。在此情况下,用磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物容易均匀地覆盖含硅颗粒(覆盖层)的表面。磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物的平均粒径可以分别为1~100 μm ,也可以为1~10 μm 。

[0088] 本公开的另一实施方式的二次电池用负极材料具备含硅颗粒和覆盖含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层。覆盖层包含磷酸盐化合物和非水溶性聚合物化合物。

[0089] 在包含磷酸盐化合物和非水溶性聚合物化合物的覆盖层中,也可以得到与包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物的覆盖层的情况同样的效果。通过用包含磷酸盐化合物和非水溶性聚合物化合物的覆盖层覆盖含硅颗粒的表面,从而副反应得到抑制,副反应所致的循环特性的降低得到抑制。

[0090] (非水溶性聚合物化合物)

[0091] 非水溶性聚合物化合物是指,例如在25°C的水100g中投入聚合物化合物1g并充分地搅拌水时,所溶解的聚合物化合物低于0.02g(或0.01g以下)。

[0092] 作为非水溶性聚合物化合物,除了疏水性聚合物化合物(例如氟树脂)之外,可列举出聚甲基丙烯酸甲酯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚碳酸酯等。

[0093] (复合颗粒)

[0094] 在含硅颗粒为复合颗粒的情况下,通过用磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物覆盖复合颗粒(离子传导相)的表面,从而保护复合颗粒免受电解质的影响,与电解质的副反应得到抑制,且伴随副反应的离子传导相的侵蚀得到抑制。起因于该侵蚀的复合颗粒的劣化所致的循环特性的降低得到抑制。

[0095] 复合颗粒具有在离子传导相(基体)内分散有硅相的结构。伴随充放电时的硅相的膨胀和收缩的应力被离子传导相缓和,复合颗粒的龟裂和破裂得到抑制。因此,能够兼顾含硅所带来的高容量化及循环特性的改善。离子传导相可以包含硅化合物相(硅酸盐相和氧化硅相中的至少一者),也可以包含碳相。离子传导相可以由1个相构成,也可以由多个相构成。

[0096] 氧化硅相由Si与O的化合物构成。氧化硅相的主要成分(例如95~100质量%)可以为二氧化硅。硅酸盐相由包含金属元素、硅(Si)和氧(O)的化合物构成。硅酸盐相优选至少包含硅酸锂。在此情况下,锂离子更容易进出硅酸盐相。需要说明的是,氧化硅相和硅酸盐相中,从不可逆容量小的方面出发,优选以硅酸盐相作为主要成分。此处,“主要成分”是指占硅化合物相的整体质量的50质量%以上的成分,也可以占70质量%以上的成分。离子传导相由硅化合物相构成,作为主要成分包含硅酸锂相,也可以包含少量的氧化硅相。

[0097] 复合颗粒可以为包含硅酸盐相和分散在硅酸盐相内的硅相的复合颗粒(含硅酸盐相的复合颗粒)。含硅酸盐相的复合颗粒例如可以通过如下方式得到:边将硅酸盐与原料硅的混合物用球磨机等搅拌边进行粉碎,微粒化后,在非活性气氛中对混合物进行热处理,将通过热处理而得到的烧结物粉碎,从而可以得到。

[0098] 硅酸盐相优选包含碱金属元素(长周期型元素周期表的氢以外的第1族元素)和长周期型元素周期表的第2族元素中的至少一者。碱金属元素包括锂(Li)、钾(K)、钠(Na)等。第2族元素包括镁(Mg)、钙(Ca)、锶(Sr)、钡(Ba)等。硅酸盐相也可以进一步包含镧(La)等稀土元素、铝(Al)、硼(B)等其他元素。

[0099] 硅酸锂为包含锂(Li)、硅(Si)和氧(O)的硅酸盐。硅酸锂中的O相对于Si的原子比:O/Si例如超过2且低于4(后述式中的z为 $0 < z < 2$)。O/Si比为超过2且低于4的情况下,在硅酸盐相的稳定性、锂离子传导性方面是有利的。优选O/Si比超过2且为3以下。硅酸锂中的Li相对于Si的原子比:Li/Si例如超过0且低于4。

[0100] 硅酸锂的组成可以由式: $\text{Li}_{2z}\text{SiO}_{2+z}$ ($0 < z < 2$)表示。从稳定性、制作容易性、锂离子传导性等观点出发,可以为 $0 < z \leq 1$ 。硅酸锂例如包括 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($z = 1/2$)、 Li_2SiO_3 ($z = 1$)等。

[0101] 分散在硅酸盐相内的微细的硅相(初次充电前)的平均粒径可以为500nm以下,可以为200nm以上,也可以为50nm以下。通过将硅相如此适度地微细化,从而充放电时的体积变化变小,结构稳定性改善。另外,通过使硅相的膨胀收缩均匀化并抑制颗粒破裂,从而循环特性改善。硅相的平均粒径通过使用SEM或TEM对负极材料的截面进行观察而测定。具体地,将任意100个硅相的最大直径进行平均而求出。

[0102] 分散在硅酸盐相内的硅相为硅(Si)单质的颗粒状的相且由单个或多个微晶构成。硅相的微晶尺寸可以为5nm以上且50nm以下。硅相的微晶尺寸为50nm以下的情况下,能够减小伴随充放电时硅颗粒的膨胀收缩所致的体积变化量,进一步提高循环特性。硅相的微晶尺寸可由X射线衍射(XRD)图案的归属于Si(111)面的衍射峰的半值宽度根据Scherrer式而算出。

[0103] 从高容量化和改善循环特性的观点出发,硅相在含硅酸盐相的复合颗粒中所占的含有率可以为30质量%以上且90质量%以下,也可以为35质量%以上且75质量%以下。

[0104] 含硅酸盐相的复合颗粒的组成例如可以利用以下的分析法求出。

[0105] <EDX>

[0106] 从负极合剂层的反射电子图像的截面图像中随机地选择10个颗粒的最大直径为5 μm 以上的复合颗粒,对各复合颗粒进行基于能量色散型X射线(EDX)的元素的映射分析。使用图像分析软件计算出成为对象的元素的面积比例。观察倍率期望为2000~20000倍。将10个颗粒中所含的规定元素的面积比例的测定值进行平均。由得到的平均值计算出成为对象的元素的含量。

[0107] 以下,示出期望的截面SEM-EDX分析的测定条件。

[0108] <SEM-EDX测定条件>

[0109] 加工装置:JEOL制、SM-09010(Cross Section Polisher)

[0110] 加工条件:加速电压6kV

[0111] 电流值:140 μA

[0112] 真空度: $1 \times 10^{-3} \sim 2 \times 10^{-3} \text{Pa}$

[0113] 测定装置:电子显微镜HITACHI制SU-70

[0114] 分析时加速电压:10kV

[0115] 场:自由模式

[0116] 探针电流模式:中

[0117] 探针电流范围:高

[0118] 阳极Ap.:3

[0119] OBJ Ap.:2

[0120] 分析区域:1 μm 见方

[0121] 分析软件:EDAX Genesis

[0122] CPS:20500

[0123] Lsec:50

[0124] 时间常数:3.2

[0125] <AES>

[0126] 从负极合剂层的反射电子图像的截面图像中随机地选择颗粒的最大直径为5 μm 以上的复合颗粒,对各复合颗粒使用俄歇电子能谱(AES)分析装置(例如日本电子公司制、JAMP-9510F)进行元素的定性定量分析。测定条件可以设为例如加速电压10kV、射束电流10nA、分析区域20 $\mu\text{m} \phi$ 。将10个颗粒中所含的规定元素的含量进行平均而计算出含量。

[0127] 需要说明的是,在充放电过程中,由于电解质分解等导致会在复合颗粒的表面形成覆膜。另外,如下文所述,复合颗粒有时还会具备覆盖复合颗粒表面的导电层。因此,基于EDX或AES的映射分析以避免在测定范围内包括薄的覆膜、导电层的方式、针对距复合颗粒截面的周端边缘向内侧1 μm 的范围来进行。通过映射分析,还能够确认复合颗粒内部的碳材料的分布状态。由于在循环末期难以判断电解质的分解产物,因此,测定优选对循环前或循环初始的样品进行。

[0128] <ICP>

[0129] 将复合颗粒的试样在加热的酸溶液(氢氟酸、硝酸和硫酸的混酸)中完全溶解,过滤并去除溶液残渣中的碳。然后,利用电感耦合等离子体发射光谱分析法(ICP)对得到的滤液进行分析,测定各元素的光谱强度。接着,使用市售的元素的标准溶液制作校准曲线,从而计算出复合颗粒中所含的各元素的含量。

[0130] 另外,对于硅酸盐相中所含的B、Na、K和Al的含量,可以依据JIS R3105(1995)(硼硅酸玻璃的分析方法)进行定量分析。

[0131] 在含硅酸盐相的复合颗粒中,存在硅酸盐相和硅相,通过使用Si-NMR,能够对它们进行区分并定量。通过上述方法得到的Si含量是构成硅相的Si量与硅酸盐相中的Si量的总和。对于复合颗粒中所含的Si元素的量,利用基于Si-NMR的定量分析的结果,在硅酸盐相、硅相中被分配。需要说明的是,用于定量所需的标准物质,使用以规定比例包含已知Si含有率的硅酸盐相和硅相的混合物即可。

[0132] 以下示出期望的Si-NMR的测定条件。

[0133] <Si-NMR测定条件>

[0134] 测定装置:Varian公司制、固体核磁共振光谱测定装置(INOVA-400)

[0135] 探针:Varian 7mm CPMAS-2

[0136] MAS:4.2kHz

[0137] MAS速度:4kHz

[0138] 脉冲:DD(45°脉冲+信号采集时间1H去耦)

[0139] 重复时间:1200sec ~ 3000sec

[0140] 观测宽度:100kHz

[0141] 观测中心:-100ppm附近

[0142] 信号采集时间:0.05秒

[0143] 累计次数:560

[0144] 试样量:207.6mg

[0145] 以下,对含硅酸盐相的复合颗粒的制造方法的一例进行详述。

[0146] 工序(i)(得到硅酸锂的工序)

[0147] 硅酸锂的原料使用以规定比例包含含Si原料和Li原料的原料混合物。原料混合物中也可以根据需要包含其他元素M。将上述原料按规定量混合得到的混合物溶解,使熔液通过金属辊而薄片化,制作硅酸锂。然后,将薄片化的硅酸盐在大气气氛下、以玻璃化转变点以上且熔点以下的温度进行热处理,使其晶化。需要说明的是,薄片化的硅酸盐也可以不经过晶化地来使用。另外,不将按规定量混合得到的混合物溶解,而是以熔点以下的温度进行烧成,通过固相反应来制造硅酸盐也是可行的。

[0148] 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,也可以组合使用2种以上。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。

[0149] 硅酸锂内可能残留未与Li原料反应的Si原料。残留的Si原料以氧化硅的微细晶体的形式分散在硅酸锂内。

[0150] 工序(ii)(得到硅酸盐复合颗粒的工序)

[0151] 接着,在硅酸锂中配混原料硅进行复合化。例如,经过以下的工序(a)~(c),制作

复合颗粒。

[0152] 工序(a)

[0153] 首先,将原料硅粉末和硅酸锂粉末例如以20:80~95:5的质量比混合。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。

[0154] 工序(b)

[0155] 接着,使用球磨机之类的粉碎装置,边将原料硅与硅酸锂的混合物微粒化边进行粉碎并复合化。此时,可以在混合物中添加有机溶剂,进行湿式粉碎。可以将规定量的有机溶剂在粉碎初始一次性投入粉碎容器中,也可以在粉碎过程中将规定量的有机溶剂分多次间歇地投入粉碎容器中。有机溶剂发挥防止粉碎对象物附着于粉碎容器的内壁的作用。

[0156] 作为有机溶剂,可以使用醇、醚、脂肪酸、链烷烃、环烷烃、硅酸酯、金属醇盐等。

[0157] 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。对于最终得到的硅颗粒,由X射线衍射图案的归属于Si(111)面的衍射峰的半值宽度根据Scherrer式计算出的微晶尺寸优选控制为5nm以上且50nm以下。

[0158] 需要说明的是,也可以将原料硅和硅酸锂各自分别进行微粒化后混合。另外,也可以不使用粉碎装置地制作硅纳米颗粒及非晶质的硅酸锂纳米颗粒,再将它们混合。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。

[0159] 工序(c)

[0160] 接着,边对粉碎物以热压等方式施加压力边进行烧成,得到烧结体。烧成例如在非活性气氛(例如,氩气、氮气等气氛)中进行。烧成温度优选为450°C以上且1000°C以下。若在上述温度范围内,则容易在结晶性低的硅酸盐相内分散微小的硅颗粒。在烧成时,硅酸锂会软化,像填充硅颗粒间的间隙那样流动。其结果,能够得到以硅酸盐相为海部、以硅颗粒为岛部的致密的块状烧结体。烧成温度优选为550°C以上且900°C以下,更优选为650°C以上且850°C以下。烧成时间例如为1小时以上且10小时以下。

[0161] 若将得到的烧结体粉碎,则可以得到硅酸盐复合颗粒。通过适宜选择粉碎条件,从而能够得到规定的平均粒径的硅酸盐复合颗粒。

[0162] 通过工序(i)和工序(ii),可以得到具有以硅酸盐相为基体、且在基体中分散的硅相的复合颗粒。

[0163] 复合颗粒也可以为包含氧化硅相和分散在氧化硅相内的硅相的复合颗粒(含氧化硅相的复合颗粒)。含氧化硅相的复合颗粒由例如 SiO_x ($0.5 \leq x < 1.6$)的式子表示。含氧化硅相的复合颗粒是例如通过对一氧化硅进行热处理、利用歧化反应分离成氧化硅相和微细的硅相而得到的。

[0164] 复合颗粒还可以为包含碳相和分散在碳相中的硅相的复合颗粒(含碳相的复合颗粒)。含碳相的复合颗粒是例如通过边将碳源与原料硅的混合物用球磨机等搅拌边粉碎而微粒化,然后将混合物在非活性气氛中进行热处理,将经过热处理得到的烧结物粉碎而获得的。碳源例如使用羧甲基纤维素(CMC)等糖类、聚乙烯吡咯烷酮等水溶性树脂、石油沥青、煤沥青等。

[0165] 碳相具有导电性,因此在含碳相的复合颗粒中,即使在复合颗粒的周围形成孔隙,复合颗粒与其周围的接点也容易得到维持。其结果,容易抑制重复充放电循环所致的容量降低。碳相可以由无定形碳(即,非晶碳)构成。无定形碳可以为硬碳,可以为软碳,也可以为

除此以外者。无定形碳(非晶碳)通常是指利用X射线衍射法测定的(002)面的平均晶面间距 d_{002} 超过0.34nm的碳材料。

[0166] 从高容量化和改善循环特性的观点出发,硅相在含碳相的复合颗粒中所占的含有率可以为30质量%以上且80质量%以下,也可以为40质量%以上且70质量%以下。

[0167] 复合颗粒的平均粒径例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下,也可以为 $4\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。若在上述范围内,则容易获得良好的电池性能。需要说明的是,本说明书中,平均粒径是指:利用激光衍射散射法测定的粒度分布中,体积累积值成为50%的粒径(体积平均粒径)。测定装置例如可以使用株式会社堀场制作所(HORIBA)制“LA-750”。其中,分散在复合颗粒的离子传导相内的硅相的平均粒径可利用上述的方法求出。

[0168] 图1中示意性示出负极材料20的截面。

[0169] 负极材料20具备复合颗粒23(母颗粒)和覆盖复合颗粒23的表面的覆盖层26。复合颗粒23具备离子传导相21和分散在离子传导相21内的硅相(硅颗粒)22。复合颗粒23具有在离子传导相21的基质中分散有微细的硅相22的海岛结构。覆盖层26包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物。负极材料除了复合颗粒和覆盖层以外,还可以包含其他要素。例如,在复合颗粒与覆盖层之间可以夹设导电层。

[0170] (二次电池)

[0171] 本公开的实施方式的二次电池具备正极、负极和电解质。负极包含上述的二次电池用负极材料。以下,对二次电池的负极等进行说明。

[0172] [负极]

[0173] 负极包含能吸储和释放锂离子的负极活性物质。负极活性物质包含上述的负极材料。负极材料包含含硅颗粒。含硅颗粒的平均粒径例如为 $1\mu\text{m}$ 以上且 $25\mu\text{m}$ 以下。从高容量化和改善循环特性的观点出发,含硅颗粒优选包含上述的复合颗粒。含硅颗粒也可以为硅单质或硅合金的颗粒。包含硅的合金例如包含硅(Si)及选自锡(Sn)、镍(Ni)、铁(Fe)、铜(Cu)、钛(Ti)、锰(Mn)和铝(Al)组成的组中的至少1种元素。

[0174] 负极活性物质也可以进一步包含其他活性物质材料。作为其他活性物质材料,例如优选碳系活性物质。复合颗粒伴随充放电而体积发生膨胀收缩,因此,若其在负极活性物质中所占的比率变大,则伴随充放电容易发生负极活性物质与负极集电体的接触不良。另一方面,通过组合使用复合颗粒和碳系活性物质,从而在能够对负极赋予硅相的高容量的同时,还能够实现优异的循环特性。复合颗粒在复合颗粒和碳系活性物质的总计中所占的比例例如可以为0.5~15质量%,也可以为1~10质量%。由此,容易兼顾高容量化和循环特性的改善。

[0175] 作为碳系活性物质,例如可以示例出石墨、易石墨化碳(软碳)、难石墨化碳(硬碳)等。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。石墨是指具有石墨型晶体结构的材料,例如,包括天然石墨、人造石墨、石墨化中间相碳颗粒等。碳系活性物质可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0176] 负极例如具备负极集电体和负载于负极集电体表面的负极合剂层。负极合剂层可以通过将使负极合剂分散在分散介质中而成的负极浆料涂布于负极集电体的表面并进行干燥而形成。对干燥后的涂膜可以根据需要进行压延。负极合剂层可以形成于负极集电体的一个表面,也可以形成于两个表面。

[0177] 负极合剂包含负极活性物质(上述的负极材料)作为必须成分,可以包含粘结剂、导电剂、增稠剂等作为任意成分。

[0178] 作为负极集电体,使用无孔的导电性基板(金属箔等)、多孔性的导电性基板(网状体、孔状体、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。负极集电体的厚度没有特别限定,从负极的强度与轻量化的平衡的观点出发,优选1~50 μm ,更期望为5~20 μm 。

[0179] 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,也可以组合使用2种以上。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,也可以组合使用2种以上。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,也可以组合使用2种以上。

[0180] 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。

[0181] [正极]

[0182] 正极包含能吸储和释放锂离子的正极活性物质。正极活性物质例如可以使用锂过渡金属复合氧化物。作为锂过渡金属复合氧化物,例如可列举出 Li_aCoO_2 、 Li_aNiO_2 、 Li_aMnO_2 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{Ni}_{1-b}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-b}\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b}\text{M}_b\text{O}_c$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{M}_b\text{O}_4$ 、 LiMePO_4 、 $\text{Li}_2\text{MePO}_4\text{F}$ 。此处,M为选自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Mn、Fe、Co、Ni组成的组中的至少1种)。此处,为 $0 \leq a \leq 1.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.9$ 、 $2.0 \leq c \leq 2.3$ 。需要说明的是,表示锂的摩尔比的a值根据充放电而增减。

[0183] 正极例如具备正极集电体和负载于正极集电体的表面的正极合剂层。正极合剂层可以通过将使正极合剂分散在分散介质中而成的正极浆料涂布于正极集电体的表面并进行干燥而形成。对干燥后的涂膜可以根据需要进行压延。正极合剂层可以形成于正极集电体的一个表面,也可以形成于两个表面。

[0184] 正极合剂包含正极活性物质作为必须成分,可以包含粘结剂、导电剂等作为任意成分。

[0185] 作为粘结剂和导电剂,可以使用与负极中所示例者同样的物质。作为导电剂,可以使用天然石墨、人造石墨等石墨。

[0186] 正极集电体的形状和厚度可以分别从依据负极集电体的形状和范围中选择。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。

[0187] [电解质]

[0188] 电解质具有锂离子传导性。电解质可以为液态的电解质(电解液),也可以为固体电解质。

[0189] 作为固体电解质,例如可以使用固体状或凝胶状的聚合物电解质、无机固体电解质等。作为无机固体电解质,可以使用全固态锂离子二次电池等中公知的材料(例如,氧化物系固体电解质、硫化物系固体电解质、卤素系固体电解质等)。聚合物电解质例如包含锂盐和基质聚合物,或者包含非水溶剂、锂盐和基质聚合物。作为基质聚合物,例如使用吸收非水溶剂并凝胶化的聚合物材料。作为聚合物材料,可列举出氟树脂、丙烯酸类树脂、聚醚树脂等。

[0190] 电解液包含溶剂和电解质盐。作为溶剂,可以使用非水溶剂,也可以使用水。锂离子二次电池的情况下,电解质盐至少包含锂盐。

[0191] 电解液中的锂盐的浓度例如优选0.5mol/L以上且2mol/L以下。通过将锂盐浓度控制在上述范围,从而离子传导性优异,能够得到具有适度的粘性的电解液。但是,锂盐浓度不限于上述。

[0192] 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,也可以组合使用2种以上。

[0193] 作为锂盐,例如可以使用含氯酸的锂盐(LiClO₄、LiAlCl₄、LiB₁₀Cl₁₀等)、含氟酸的锂盐(LiPF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAsF₆、LiCF₃SO₃、LiCF₃CO₂等)、含氟酰亚胺的锂盐(LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)₂、LiN(C₂F₅SO₂)₂等)、锂卤化物(LiCl、LiBr、LiI等)等。锂盐可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0194] [分隔件]

[0195] 通常期望在正极与负极之间夹设分隔件。分隔件的离子透过度高、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、机织物、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。

[0196] 作为二次电池的结构的一例,可列举出将使正极和负极隔着分隔件卷绕而成的电极组以及电解质收纳于外壳体的结构。或者,也可以代替卷绕型的电极组,应用使正极和负极隔着分隔件层叠而成的层叠型的电极组等其他形态的电极组。二次电池可以例如为圆筒型、方型、硬币型、纽扣型、层压型等任意的形态。

[0197] 以下,边参照图2边对作为本公开的二次电池的一例的方形的二次电池的结构进行说明。图2是将本公开的一实施方式的二次电池的一部分切去的概略立体图。

[0198] 电池具备有底方形的电池外壳4、以及收纳于电池外壳4内的电极组1和电解液(未图示)。电极组1具有:长条带状的负极、长条带状的正极、以及夹设于它们之间且防止直接接触的分隔件。电极组1通过将负极、正极和分隔件以平板状卷芯为中心进行卷绕、拔除卷芯而形成。

[0199] 负极集电体上通过焊接等安装有负极引线3的一端。负极引线3的另一端通过树脂制的绝缘板(未图示)与设置于封口板5的负极端子6电连接。负极端子6通过树脂制的垫片7与封口板5绝缘。正极集电体上通过焊接等安装有正极引线2的一端。正极引线2的另一端通过绝缘板与封口板5的背面连接。即,正极引线2与兼作正极端子的电池外壳4电连接。绝缘板将电极组1与封口板5隔开,同时也将负极引线3与电池外壳4隔开。封口板5的周缘与电池外壳4的开口端部嵌合,嵌合部进行了激光焊接。如此,电池外壳4的开口部由封口板5密封。封口板5上设置的电解液的注入孔通过密封塞8被堵住。

[0200] 《附录》

[0201] 通过以上的实施方式的记载,公开以下的技术。

[0202] (技术1)

[0203] 一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖前述含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层,

- [0204] 前述覆盖层包含磷酸盐化合物和疏水性聚合物化合物。
- [0205] (技术2)
- [0206] 根据技术1所述的二次电池用负极材料,其中,前述含硅颗粒包含复合颗粒,所述复合颗粒包含离子传导相和分散在前述离子传导相内的硅相。
- [0207] (技术3)
- [0208] 根据技术2所述的二次电池用负极材料,其中,前述离子传导相包含选自由硅酸盐相、氧化硅相和碳相组成的组中的至少1种。
- [0209] (技术4)
- [0210] 根据技术1~3中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,前述磷酸盐化合物包含选自由上述的含有通式(1)所示的阴离子的磷酸盐化合物、聚磷酸盐化合物和偏磷酸盐化合物组成的组中的至少1种磷酸盐化合物,通式(1)中,A为有机基团或氧原子。
- [0211] (技术5)
- [0212] 根据技术4所述的二次电池用负极材料,其中,前述有机基团由上述的式(2)表示。
- [0213] (技术6)
- [0214] 根据技术4或5所述的二次电池用负极材料,其中,前述聚磷酸盐化合物包含选自由三聚磷酸盐和四聚磷酸盐组成的组中的至少1种。
- [0215] (技术7)
- [0216] 根据技术4~6中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,前述偏磷酸盐化合物包含选自由三偏磷酸盐和六偏磷酸盐组成的组中的至少1种。
- [0217] (技术8)
- [0218] 根据技术4~7中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,前述磷酸盐化合物包含选自由三聚磷酸钠、四聚磷酸钠、三偏磷酸钠、六偏磷酸钠、三偏磷酸钾、六偏磷酸钾、依替膦酸二钠、依替膦酸四钠、焦磷酸钠、焦磷酸钾、焦磷酸钙和焦磷酸铁组成的组中的至少1种。
- [0219] (技术9)
- [0220] 根据技术1~3中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,前述磷酸盐化合物包含选自由磷酸二氢钠、磷酸氢二钠、磷酸三钠、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸三钾、磷酸三锂、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸三铵、磷酸二氢钙、磷酸氢二钙、磷酸三钙、磷酸二氢镁、磷酸氢二镁、磷酸三镁、磷酸二氢铝、磷酸氢二铝、磷酸三铝、磷酸二氢锰、磷酸锌和磷酸硼组成的组中的至少1种。
- [0221] (技术10)
- [0222] 根据技术1~9中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,附着于前述含硅颗粒的表面的前述磷酸盐化合物的量相对于前述含硅颗粒的100质量份为1质量份以上。
- [0223] (技术11)
- [0224] 根据技术1~10中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,前述疏水性聚合物化合物包含氟树脂。
- [0225] (技术12)
- [0226] 根据技术11所述的二次电池用负极材料,其中,前述氟树脂包含选自由聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、四氟

乙烯-乙烯共聚物、三氟氯乙烯-乙烯共聚物和聚三氟氯乙烯组成的组中的至少1种。

[0227] (技术13)

[0228] 根据技术1~12中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,附着于前述含硅颗粒的表面的前述疏水性聚合物化合物的量相对于前述含硅颗粒的100质量份为1质量份以上。

[0229] (技术14)

[0230] 根据技术1~13中任一项所述的二次电池用负极材料,其中,通过飞行时间型二次离子质谱分析,在前述覆盖层中检测出源自前述磷酸盐化合物的离子。

[0231] (技术15)

[0232] 根据技术2或3所述的二次电池用负极材料,其中,在前述复合颗粒与前述覆盖层之间夹设有包含导电性碳材料的导电层。

[0233] (技术16)

[0234] 一种二次电池用负极材料,其具备含硅颗粒和覆盖前述含硅颗粒的至少一部分表面的覆盖层,

[0235] 前述覆盖层包含磷酸盐化合物和非水溶性聚合物化合物。

[0236] (技术17)

[0237] 一种二次电池,其具备正极、负极和电解质,

[0238] 前述负极包含技术1~16中任一项所述的二次电池用负极材料。

[0239] [实施例]

[0240] 以下,对本公开的实施例进行具体地说明,但本公开不限于以下的实施例。

[0241] 《二次电池A1~A3》

[0242] (复合颗粒的制备)

[0243] 将作为Li原料的碳酸锂(Li_2CO_3)和作为Si原料的二氧化硅(SiO_2)以原子比:Si/Li成为1.05的比率的方式混合,得到混合物。将混合物在非活性气氛中以 800°C 进行10小时烧成,得到硅酸锂($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)。将得到的硅酸锂粉碎至平均粒径为 $10\mu\text{m}$ 。

[0244] 将经粉碎的硅酸锂和原料硅(3N、平均粒径 $10\mu\text{m}$)以40:60的质量比进行混合。将混合物填充于行星球磨机(Fritsch公司制、P-5)的锅(SUS制、容积:500mL)中。接着,向锅中放入24个SUS制球(直径20mm)并关闭盖,在非活性气氛中、以200rpm对混合物进行50小时粉碎处理。

[0245] 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、在施加基于热压机的压力的状态下以 600°C 进行4小时烧成,得到混合物的烧结体。将得到的混合物的烧结体粉碎,通过 $40\mu\text{m}$ 的网,得到复合颗粒(含硅酸盐相的复合颗粒)。然后,使用筛子,得到平均粒径 $10\mu\text{m}$ 的复合颗粒。

[0246] 硅相的微晶尺寸为15nm。硅相为颗粒状,硅相的平均粒径为20nm。硅酸盐相的主要成分为 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$,硅相在含硅酸盐相的复合颗粒中所占的含有率为60质量%。

[0247] (导电层的形成)

[0248] 然后,将复合颗粒100质量份与煤焦沥青3质量份混合,在非活性气氛下、以 800°C 对混合物进行烧成,用导电性碳覆盖复合颗粒的表面。如此,在复合颗粒的表面形成导电层。导电层的覆盖量相对于复合颗粒和导电层的总和为3质量%。

[0249] (负极材料的制作)

[0250] (第1工序)

[0251] 在磷酸盐化合物中加入纯水并进行30分钟搅拌,然后,进一步加入具有导电层的复合颗粒并搅拌30分钟。然后,在80°C下进行12小时干燥,去除水。如此,得到第1中间体(在表面附着有磷酸盐化合物的复合颗粒)。搅拌装置使用高速搅拌机(PRIMIX Corporation 制)。磷酸盐化合物的添加量相对于复合颗粒100质量份为表1所示的值。磷酸盐化合物使用依替膦酸二钠。

[0252] (第2工序)

[0253] 在第1中间体中加入PVDF的粉末并进行干式混合,得到第2中间体(在表面附着有磷酸盐化合物和PVDF的复合颗粒)。PVDF的添加量相对于复合颗粒100质量份为表1所示的值。干式混合通过球磨机进行,在常温(25°C)下进行30分钟。球磨机处理使用Seiwa giken Co.,Ltd.制的“ROKING MILL”,使用球状氧化锆(直径3mm)。

[0254] (第3工序)

[0255] 对于第2中间体,在非活性气氛中、以250°C进行2小时热处理。通过该热处理,使附着于复合颗粒的表面的PVDF液化,提高磷酸盐化合物在复合颗粒表面的保持性。如此,在具有导电层的复合颗粒的表面形成包含磷酸盐化合物和PVDF的覆盖层,得到负极材料。

[0256] 通过TOF-SIMS的分析,在负极材料的表面检测到了源自依替膦酸二钠的离子。通过XPS的分析,确认了PVDF在覆盖层的表层部比在覆盖层的内层部分布得更多。

[0257] (负极的制作)

[0258] 将石墨和具有导电层和覆盖层的复合颗粒(负极材料)以90:10的质量比混合,将其用作负极活性物质。在负极活性物质97.5质量份中加入羧甲基纤维素(CMC)1质量份和丁苯橡胶(SBR)1.5质量份,进而加入规定量的水,制备负极浆料。

[0259] 在作为负极集电体的铜箔的两面涂布负极浆料,将涂膜干燥,进行压延后,裁切成规定的尺寸,得到在负极集电体的两面形成有负极合剂层的负极。此时,在负极的一部分设置负极集电体露出部。

[0260] (正极的制作)

[0261] 在正极活性物质95质量份中加入乙炔黑2.5质量份和聚偏二氟乙烯2.5质量份,进而加入适量的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP),制备正极浆料。正极活性物质使用 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.09}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 所示的锂过渡金属复合氧化物。

[0262] 在作为正极集电体的铝箔的两面涂布正极浆料,将涂膜干燥,进行压延后,裁切成规定的尺寸,得到在正极集电体的两面形成有正极合剂层的正极。此时,在正极的一部分设置正极集电体露出部。

[0263] (电解液的制备)

[0264] 将碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)和碳酸二甲酯(DMC)以20:5:75的体积比混合,得到混合溶剂。以1摩尔/升的浓度将六氟磷酸锂溶解于混合溶剂中,制备电解液。

[0265] (二次电池的制作)

[0266] 在正极的正极集电体露出部安装铝制的正极引线,在负极的负极集电体露出部安装镍制的负极引线。将正极和负极隔着聚烯烃制的分隔件以螺旋状卷绕后,沿径向进行压制,制作扁平状的卷绕型电极体。将该电极体收纳于由铝层压片构成的外壳体内,注入电解液后,将外壳体的开口部密封。如此,得到评价用的二次电池A1~A3。

[0267] 《二次电池B1》

[0268] 在具有导电层的复合颗粒的表面未形成覆盖层,除此以外,与二次电池A1同样地得到二次电池B1。

[0269] 《二次电池B2~B4》

[0270] 未进行第2工序和第3工序,未添加PVDF,除此以外,与二次电池A1~A3同样地得到二次电池B2~B4。

[0271] 《二次电池B5》

[0272] 未进行第1工序,未添加磷酸盐化合物,除此以外,与二次电池A1同样地得到二次电池B5。

[0273] [评价]

[0274] 对于上述中得到的二次电池A1~A3、B1~B5,进行以下的评价。

[0275] (循环劣化率)

[0276] 在25°C的环境下,以0.3C的电流进行恒定电流充电直至电压成为4.2V后,以4.2V的电压进行恒定电压充电直至电流成为0.02C。然后,以0.5C的电流进行放电直至电压成为2.5V。将该充放电作为1次循环,进行300次循环。

[0277] 使用第1次循环的放电容量C1和第300次循环的放电容量C2,根据下式求出放电容量维持率R(%)。

[0278] 放电容量维持率R = (放电容量C2/放电容量C1) × 100

[0279] 使用得到的放电容量维持率R,根据下式求出300次循环时的循环劣化率。需要说明的是,式中的R0为二次电池B1的放电容量维持率R。

[0280] 循环劣化率 = $\{(100-R)/(100-R0)\} \times 100$

[0281] 将评价结果示于表1。表1中,A1~A3为实施例的电池,B1~B5为比较例的电池。

[0282] [表1]

[0283]

二次 电池	Si系活性物质	覆盖层		300次循环时 循环劣化率
		依替磷酸二钠 添加量(质量份)	PVDF 添加量 (质量份)	
A1	含硅酸盐相的复合颗粒	2	2	60.0
A2	含硅酸盐相的复合颗粒	5	2	59.3
A3	含硅酸盐相的复合颗粒	10	2	55.9
B1	含硅酸盐相的复合颗粒	0	0	100
B2	含硅酸盐相的复合颗粒	2	0	74.3
B3	含硅酸盐相的复合颗粒	5	0	71.5
B4	含硅酸盐相的复合颗粒	10	0	70.5
B5	含硅酸盐相的复合颗粒	0	2	90.1

[0284] 电池A1~A3与电池B1~B5相比,循环劣化率小,得到优异的循环特性。

[0285] 与未添加磷酸盐化合物的情况相比,在添加了磷酸盐化合物的情况下,通过PVDF的添加而循环劣化率大幅变小(B1→B5、B2→A1、B3→A2、B4→A3)。

[0286] 《二次电池C1~C3和D1~D5》

[0287] 复合颗粒使用含碳相的复合颗粒。如下所示制作含碳相的复合颗粒。

[0288] 将碳源的煤沥青(JFE Chemical Corporation制、MCP250)和原料硅(3N、平均粒径10 μ m)以50:50的质量比混合。将混合物填充至行星球磨机(Fritsch公司制、P-5)的锅(SUS制、容积:500mL)中,向锅中放入24个SUS制球(直径20mm)并关闭盖,在非活性气氛中、以200rpm对混合物进行50小时粉碎处理,得到硅相与碳源的复合物。

[0289] 接着,在非活性气体气氛中将硅相与碳源的复合物烧成、使碳源碳化,得到在包含无定形碳的碳相内分散有硅相的烧结物。然后,使用喷射式粉碎机,将烧结物粉碎,得到平均粒径10 μ m的含碳相的复合颗粒。

[0290] 硅相的微晶尺寸为15nm。硅相为颗粒状,硅相的平均粒径为20nm。硅相在含碳相的复合颗粒中所占的含有率为60质量%。

[0291] 在含碳相的复合颗粒的表面未形成导电层。在负极材料的制作工序中,代替具有导电层的含硅酸盐相的复合颗粒而使用含碳相的复合颗粒,除此以外,与二次电池A1~A3同样地分别得到二次电池C1~C3。另外,除了上述以外,与二次电池B1~B5同样地分别得到二次电池D1~D5。

[0292] 对于上述中得到的二次电池C1~C3、D1~D5,与上述同样地进行评价,求出350次循环时的循环劣化率。放电容量维持率R的算式的C2为第350次循环放电容量。循环劣化率的算式的R0为二次电池D1的放电容量维持率R。

[0293] 将评价结果示于表2。表2中,C1~C3为实施例的电池,D1~D5为比较例的电池。

[0294] [表2]

二次 电池	Si系活性物质	覆盖层		350次循环时 循环劣化率
		依替磷酸二钠 添加量(质量份)	PVDF 添加量 (质量份)	
C1	含碳相的复合颗粒	2	2	83.6
C2	含碳相的复合颗粒	5	2	79.3
C3	含碳相的复合颗粒	10	2	74.0
D1	含碳相的复合颗粒	0	0	100
D2	含碳相的复合颗粒	2	0	90.4
D3	含碳相的复合颗粒	5	0	88.8
D4	含碳相的复合颗粒	10	0	84.9
D5	含碳相的复合颗粒	0	2	96.7

[0295] [表2]
[0296] 电池C1~C3与电池D1~D5相比,循环劣化率小,得到优异的循环特性。

[0297] 与未添加磷酸盐化合物的情况相比,在添加了磷酸盐化合物的情况下,通过PVDF的添加而循环劣化率大幅变小(D1→D5、D2→C1、D3→C2、D4→C3)。

[0298] 《二次电池E1和F1~F3》

[0299] 作为含硅颗粒,使用Si单质颗粒(平均粒径10 μ m)来代替复合颗粒。在Si单质颗粒的表面未形成导电层。在负极材料的制作工序中,代替具有导电层的含硅酸盐相的复合颗粒,使用Si单质颗粒,除此以外,与二次电池A2同样地得到二次电池E1。另外,除了上述以外,与二次电池B1、B3、B5同样地分别得到二次电池F1~F2。

[0300] 对于上述中得到的二次电池E1、F1~F3,与上述同样地进行评价,求出100循环时的循环劣化率。放电容量维持率R的算式的C2是第100次循环的放电容量。循环劣化率的算式的R0为二次电池F1的放电容量维持率R。

[0301] 将评价结果示于表3。表3中的E1为实施例的电池,F1~F3为比较例的电池。

[0302] [表3]

二次 电池	Si系活性物质	覆盖层		100次循环时 循环劣化率
		依替磷酸二钠 添加量(质量份)	PVDF 添加量 (质量份)	
E1	Si单质颗粒	5	2	85.5
F1	Si单质颗粒	0	0	100
F2	Si单质颗粒	5	0	92.9
F3	Si单质颗粒	0	2	95.9

[0304] 电池E1与电池F1~F3相比,循环劣化率小,得到优异的循环特性。

[0305] 与未添加磷酸盐化合物的情况相比,在添加了磷酸盐化合物的情况下,通过PVDF的添加而循环劣化率大幅变小(F1→F3、F2→E1)。

[0306] 产业上的可利用性

[0307] 本公开的二次电池在移动体通信设备、便携电子设备等的主电源中是有用的。

[0308] 关于目前的优选的实施方式,对本发明进行了说明,但限定性解释这样的公开。各种变形和改变对于通过阅读上述公开而属于本发明的技术领域中的本领域技术人员来说是显而易见的。因此,应解释为所附的权利要求书在不脱离本发明的主旨和范围的情况下,包括全部变形和改变。

[0309] 附图标记说明

[0310] 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:负极材料、21:离子传导相、22:硅相、23:复合颗粒、26:覆盖层。

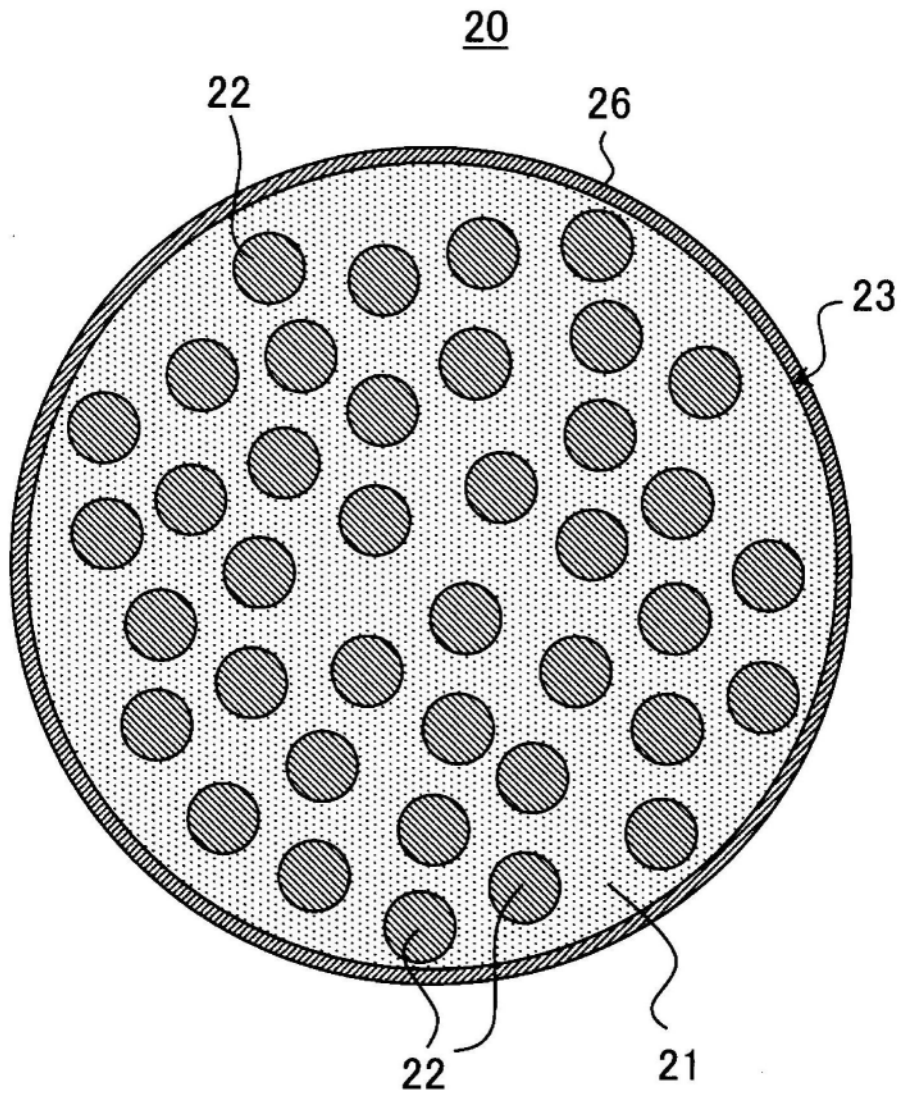


图1

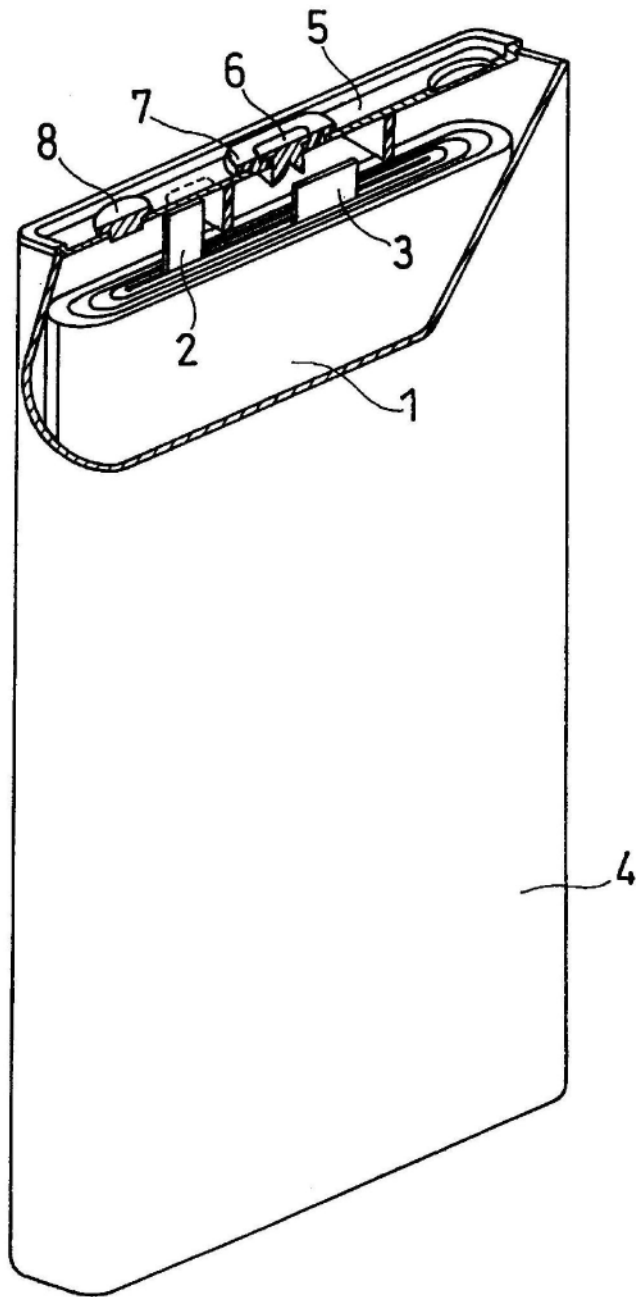


图2