



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110679019 B

(45) 授权公告日 2022.11.18

(21) 申请号 201880034953.6

(51) Int.CI.

(22) 申请日 2018.05.18

H01M 4/48 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/36 (2006.01)

申请公布号 CN 110679019 A

H01M 4/38 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.01.10

H01M 4/485 (2006.01)

(30) 优先权数据

2017-109468 2017.06.01 JP

(56) 对比文件

JP 特开2016-42487 A, 2016.03.31

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

JP 特开2016-42487 A, 2016.03.31

2019.11.26

JP 特开2012-256539 A, 2012.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

JP 特开2012-256539 A, 2012.12.27

PCT/JP2018/019271 2018.05.18

CN 105684197 A, 2016.06.15

(87) PCT国际申请的公布数据

WO 2017/085911 A1, 2017.05.26

W02018/221268 JA 2018.12.06

CN 101567438 A, 2009.10.28

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社

WO 2016/203696 A1, 2016.12.22

地址 日本东京都

CN 104981925 A, 2015.10.14

(72) 发明人 广瀬贵一 松野拓史 酒井玲子

JP 特开2017-92009 A, 2017.05.25

高桥广太 粟野英和

US 2015/0372292 A1, 2015.12.24

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

US 2017/0117543 A1, 2017.04.27

专利代理人 张晶 谢顺星

JP 特开2016-35940 A, 2016.03.17

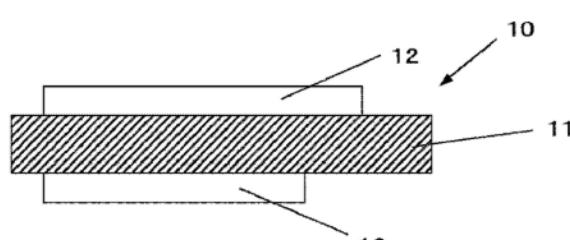
审查员 王翠莲

权利要求书1页 说明书19页 附图5页

(54) 发明名称

作二次电池的负极活性物质时,可增加电池容量,可提升循环特性及初始充放电特性。

负极活性物质、混合负极活性物质材料、以及负极活性物质颗粒的制造方法



(57) 摘要

本发明是一种负极活性物质,其包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质的特征在于,负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒,该硅化合物颗粒包含含氧的硅化合物,硅化合物颗粒含有锂化合物,构成硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在。由此,提供一种负极活性物质、及含有该负极活性物质的混合负极活性物质材料、以及可制造上述负极活性物质所包含的负极活性物质颗粒的负极活性物质颗粒的制造方法,将所述负极活性物质用

1. 一种负极活性物质，其为用作锂离子二次电池的负极活性物质的包含负极活性物质颗粒的负极活性物质，所述负极活性物质的特征在于，

所述负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒，该硅化合物颗粒包含含氧的硅化合物，构成所述硅化合物的硅与氧的比为 SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围，

该硅化合物颗粒含有锂化合物，所述锂化合物为 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种以上，

构成所述硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在，

所述硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析时所得到的X射线吸收光谱的Si K-边的XANES区域中，于能量 $1844\text{eV} \sim 1846.5\text{eV}$ 的范围内，具有峰或肩峰，

在充电过程中，随着充电量增加，所述硅化合物颗粒在所述Si K-边的XANES区域中的能量 $1844\text{eV} \sim 1846.5\text{eV}$ 的范围内出现的峰或肩峰的强度变强，

所述硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析时所得到的X射线吸收光谱的O K-边的XANES区域中，于能量为 534eV 以上且小于 535eV 的位置具有峰。

2. 根据权利要求1所述的负极活性物质，其特征在于，所述硅化合物颗粒的通过使用了Cu-K α 射线的X射线衍射而得到的、源自Si (111) 晶面的衍射峰的半宽度(2θ)为 1.2° 以上，且对应于该晶面的微晶尺寸为 7.5nm 以下。

3. 根据权利要求1所述的负极活性物质，其特征在于，所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下。

4. 根据权利要求1所述的负极活性物质，其特征在于，所述负极活性物质颗粒在表层部包含碳材料。

5. 根据权利要求4所述的负极活性物质，其特征在于，所述碳材料的平均厚度为 5nm 以上 5000nm 以下。

6. 一种混合负极活性物质材料，其特征在于，其包含权利要求1～5中任一项所述的负极活性物质与碳类活性物质。

7. 一种负极活性物质的制造方法，其为制造权利要求1所述的负极活性物质的方法，其特征在于，通过以下工序制造负极活性物质：

制作硅化合物颗粒的工序，该硅化合物颗粒包含含氧的硅化合物，构成所述硅化合物的硅与氧的比为 SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围；

使所述硅化合物颗粒吸入Li，从而使其含有锂化合物的工序，所述锂化合物为 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种以上；及

一边在炉内搅拌吸入了所述Li的硅化合物颗粒一边进行热处理，由此使构成所述硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在的工序，所述硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析时所得到的X射线吸收光谱的Si K-边的XANES区域中，于能量 $1844\text{eV} \sim 1846.5\text{eV}$ 的范围内，具有峰或肩峰，并且在充电过程中，随着充电量增加，所述Si K-边的XANES区域中的能量 $1844\text{eV} \sim 1846.5\text{eV}$ 的范围内出现的峰或肩峰的强度变强，并且所述硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析时所得到的X射线吸收光谱的O K-边的XANES区域中，于能量为 534eV 以上且小于 535eV 的位置具有峰。

负极活性物质、混合负极活性物质材料、以及负极活性物质颗粒的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及负极活性物质、混合负极活性物质材料、以及负极活性物质颗粒的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,以移动终端等为代表的小型电子设备被广泛普及,且强烈要求其进一步的小型化、轻量化及长寿命化。针对这样的市场需求,推进了一种特别小型且轻量、并且可获得高能量密度的二次电池的开发。该二次电池的应用不仅限于小型电子设备,其在以汽车等为代表的大型电子设备、以房屋等为代表的蓄电系统中的应用也正在研究之中。

[0003] 其中,锂离子二次电池小型且易于进行高容量化,并且能够获得比铅电池、镍镉电池更高的能量密度,因此备受期待。

[0004] 上述锂离子二次电池具备正极及负极、隔膜还有电解液,且负极含有与充放电反应相关的负极活性物质。

[0005] 作为该负极活性物质,广泛地使用有碳类活性物质,然而根据最近的市场需求,要求电池容量的进一步提升。为了提升电池容量,正在研究使用硅作为负极活性物质材料。其原因在于,硅的理论容量(4199mAh/g)比石墨的理论容量(372mAh/g)大10倍以上,因此可以期待电池容量的大幅度提升。对于作为负极活性物质材料的硅材料的开发,不仅针对硅单质进行研究,还针对以合金、氧化物为代表的化合物等进行研究。此外,关于活性物质的形状,对于碳类活性物质而言,从标准的涂布型到直接沉积在集电体上的一体型皆有研究。

[0006] 然而,作为负极活性物质,若使用硅作为主要材料,则负极活性物质在充放电时会发生膨胀和收缩,因此,主要在负极活性物质的表层附近变得容易碎裂。此外,在活性物质内部生成离子性物质,负极活性物质变为容易碎裂的物质。若负极活性物质的表层碎裂则会因此产生新生表面,活性物质的反应面积增加。此时,由于在新生表面发生电解液的分解反应,且在新生表面形成作为电解液的分解物的覆膜,因此会消耗电解液。因此,电池的循环特性会变得容易降低。

[0007] 迄今为止,为了提升电池的初始效率和循环特性,针对将硅材料作为主要材料的锂离子二次电池用负极材料、电极结构进行了各种研究。

[0008] 具体而言,以获得良好的循环特性和高安全性为目的,使用气相法来同时沉积硅和无定形二氧化硅(例如,参照专利文献1)。此外,为了获得高电池容量和安全性,在硅氧化物颗粒的表层设置碳材料(导电材料)(例如,参照专利文献2)。进一步,为了改善循环特性并获得高输入输出特性,制作含有硅和氧的活性物质,并形成氧比率在集电体附近较高的活性物质层(例如,参照专利文献3)。此外,为了提升循环特性,使硅活性物质中含有氧,并以平均含氧量为40at%以下、且在集电体附近的含氧量较多的方式形成(例如,参照专利文献4)。

[0009] 此外,为了改善初次充放电效率,使用含有Si相、 SiO_2 、 M_2O 金属氧化物的纳米复合

物(例如,参照专利文献5)。此外,为了改善循环特性,将 SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$,粒径范围=1μm~50μm)与碳材料混合并进行高温煅烧(例如,参照专利文献6)。此外,为了改善循环特性,将负极活性物质中的氧相对于硅的摩尔比设为0.1~1.2,并在活性物质与集电体的界面附近的摩尔比的最大值与最小值的差为0.4以下的范围内,进行活性物质的控制(例如,参照专利文献7)。此外,为了提升电池的负载特性,使用含有锂的金属氧化物(例如,参照专利文献8)。此外,为了改善循环特性,在硅材料表层形成硅烷化合物等疏水层(例如,参照专利文献9)。此外,为了改善循环特性,使用氧化硅,并在其表层形成石墨覆膜,由此赋予导电性(例如,参照专利文献10)。在专利文献10中,关于由与石墨覆膜相关的RAMAN光谱获得的位移值,在 1330cm^{-1} 和 1580cm^{-1} 处出现了宽峰,且它们的强度比 I_{1330}/I_{1580} 为 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。此外,为了高电池容量、改善循环特性,使用一种具有分散于二氧化硅中的硅微晶相的颗粒(例如,参照专利文献11)。此外,为了提升过充电、过放电的特性,使用一种将硅与氧的原子数比控制在 $1:y$ ($0 < y < 2$)的硅氧化物(例如,参照专利文献12)。

- [0010] 现有技术文献
- [0011] 专利文献
- [0012] 专利文献1:日本特开2001-185127号公报
- [0013] 专利文献2:日本特开2002-042806号公报
- [0014] 专利文献3:日本特开2006-164954号公报
- [0015] 专利文献4:日本特开2006-114454号公报
- [0016] 专利文献5:日本特开2009-070825号公报
- [0017] 专利文献6:日本特开2008-282819号公报
- [0018] 专利文献7:日本特开2008-251369号公报
- [0019] 专利文献8:日本特开2008-177346号公报
- [0020] 专利文献9:日本特开2007-234255号公报
- [0021] 专利文献10:日本特开2009-212074号公报
- [0022] 专利文献11:日本特开2009-205950号公报
- [0023] 专利文献12:日本专利第2997741号说明书

发明内容

- [0024] 本发明要解决的技术问题
- [0025] 如上所述,近年来,以移动终端等为代表的小型电子设备的高性能化、多功能化不断发展,要求作为其主要电源的锂离子二次电池的电池容量的增加。作为解决该问题的一种手法,期望开发一种包含将硅材料用作主要材料的负极的锂离子二次电池。此外,期望使用了硅材料的锂离子二次电池的初始充放电特性和循环特性与使用了碳类活性物质的锂离子二次电池同等相近。电池的循环特性能够通过使用氧化硅材料来大幅度提升。此外,作为提升电池的初始效率的方法,能够使用在氧化硅材料中掺杂Li的方法。然而,虽然这样能够大幅度提升使用了硅材料的负极活性物质的特性,但与碳材料相比,硅材料的循环特性仍然较低,尚未提出一种循环特性与碳材料同等的硅材料。
- [0026] 本发明是鉴于如上所述的问题而完成的,其目的在于提供一种负极活性物质、以及含有该负极活性物质的混合负极活性物质材料,将所述负极活性物质用作二次电池的负

极活性物质时,可增加电池容量,并可提升循环特性及初始充放电特性。此外,本发明的目的还在于提供一种负极活性物质颗粒的制造方法,该方法能够制造上述负极活性物质所包含的负极活性物质颗粒。

[0027] 解决技术问题的技术手段

[0028] 为了达成上述目的,本发明提供一种负极活性物质,其包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质的特征在于,所述负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒,该硅化合物颗粒包含含氧的硅化合物,该硅化合物颗粒含有锂化合物,构成所述硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在。

[0029] 由于本发明的负极活性物质(以下,也称作硅类负极活性物质)含有包含硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒(以下,也称作硅类负极活性物质颗粒),因此,能够提升电池容量。此外,通过使硅化合物颗粒包含锂化合物,能够减少在充电时产生的不可逆容量。此外,构成本发明的负极活性物质的负极活性物质颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在,因此,可提升电池的循环特性。

[0030] 此时,优选:所述硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析(XAFS)时所得到的X射线吸收光谱的Si K-边的X射线吸收近边结构(X-ray absorption near edge structure,XANES)区域中,于能量 $1844\text{eV}\sim1846.5\text{eV}$ 的范围内,具有峰或肩峰(shoulder peak)。

[0031] 若如此,则作为硅元素,存在有 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$,因此,可提升电池的循环特性。

[0032] 此外,此时,优选:在充电过程中,随着充电量增加,所述硅化合物颗粒在所述Si K-边的XANES区域中的能量 $1844\text{eV}\sim1846.5\text{eV}$ 的范围内出现的峰或肩峰的强度变强。

[0033] 若是具有这种峰,则在使用了本发明的负极活性物质的电池中,可进一步改善电池的循环特性。

[0034] 此外,优选:所述硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析时所得到的X射线吸收光谱的O K-边的XANES区域中,于能量为 534eV 以上且小于 535eV 的位置具有峰。

[0035] 在O K-边的XANES区域中,于能量 534eV 处出现的峰源自Li-O键,此外,于 535eV 处出现的峰源自Si-O键。在接近 534eV 的位置具有峰意味着,一部分的Si-O键已变化为稳定的Li-O键。若如此,则能够使伴随充放电的块体相(bulk phase)结构的变化稳定。

[0036] 此外,优选所述硅化合物颗粒包含 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种以上作为所述锂化合物。

[0037] 若硅化合物颗粒包含相对稳定的上述硅酸锂作为锂化合物,则能够提升负极活性物质的初始充放电特性和循环特性,同时进一步提升制作电极时对浆料的稳定性。

[0038] 此外,优选构成所述硅化合物的硅与氧的比为 $\text{SiO}_{x:0.5}\leq x\leq1.6$ 的范围。

[0039] 若为含有这种硅化合物、即 $\text{SiO}_{x:0.5}\leq x\leq1.6$ 所示的氧化硅的负极活性物质,则会成为一种循环特性更加良好的负极活性物质。

[0040] 此外,优选:所述硅化合物颗粒的通过使用了Cu-K α 射线的X射线衍射而得到的、源自Si (111) 晶面的衍射峰的半宽度(2θ)为 1.2° 以上,且对应于该晶面的微晶尺寸为 7.5nm 以下。

[0041] 若将硅化合物颗粒具有上述硅结晶性的负极活性物质用作锂离子二次电池的负极活性物质，则能够获得更加良好的循环特性和初始充放电特性。

[0042] 此外，优选所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0043] 若中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上，则能够抑制电池的不可逆容量因每单位质量的表面积的增加而增加。另一方面，通过将中值粒径设为 $15\mu\text{m}$ 以下，颗粒不易碎裂，因此不易出现新生表面。

[0044] 此外，优选所述负极活性物质颗粒在表层部包含碳材料。

[0045] 如此，通过使负极活性物质颗粒在其表层部包含碳材料，能够获得导电性的提升，因此将含有这种负极活性物质颗粒的负极活性物质用作二次电池的负极活性物质时，能够提升电池特性。

[0046] 此外，优选所述碳材料的平均厚度为 5nm 以上 5000nm 以下。

[0047] 若碳材料的平均厚度为 5nm 以上，则能够获得导电性的提升。此外，若覆盖的碳材料的平均厚度为 5000nm 以下，则通过将含有这种负极活性物质颗粒的负极活性物质用于锂离子二次电池，能够确保充分量的硅化合物颗粒，因此能够抑制电池容量的下降。

[0048] 进一步，为了达成上述目的，本发明提供一种混合负极活性物质材料，其特征在于，其包含上述本发明的负极活性物质与碳类活性物质。

[0049] 如此，通过包含本发明的硅类负极活性物质且包含碳类活性物质作为形成负极活性物质层的材料，能够提升负极活性物质层的导电性，同时能够缓和伴随充电的膨胀应力。此外，通过将硅类负极活性物质混合于碳类活性物质中，能够增加电池容量。

[0050] 进一步，为了达成上述目的，本发明提供一种负极活性物质颗粒的制造方法，其为制造含有硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒的方法，其特征在于，通过以下工序制造负极活性物质颗粒：制作硅化合物颗粒的工序，该硅化合物颗粒包含含氧的硅化合物；使所述硅化合物颗粒吸入Li的工序；及一边在炉内搅拌吸入了所述Li的硅化合物颗粒一边进行热处理，由此使构成所述硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在的工序。

[0051] 通过这种制造方法，能够制造一种在用作二次电池的负极活性物质时，可增加电池容量，且可提升循环特性和初始充放电特性的负极活性物质颗粒。

[0052] 发明效果

[0053] 本发明的负极活性物质在用作二次电池的负极活性物质时为高容量，且能够获得良好的循环特性和初始充放电特性。此外，在含有该负极活性物质的混合负极活性物质材料中，也能够获得相同的效果。

[0054] 此外，若为本发明的负极活性物质颗粒的制造方法，则能够制造一种负极活性物质颗粒，其在用作二次电池的负极活性物质时为高容量，且具有良好的循环特性和初始充放电特性。

附图说明

[0055] 图1为表示包含本发明的负极活性物质的非水电解质二次电池用负极的结构的一个例子的剖面图。

[0056] 图2为表示在本发明的负极活性物质颗粒的制造方法中，电化学锂掺杂中所能够

使用的改性装置的一个例子的示意图。

[0057] 图3为在实施例1-1与比较例1-1中测定的Si K-边光谱。

[0058] 图4为在实施例1-2与比较例1-1中测定的O K-边光谱。

[0059] 图5为表示包含本发明的负极活性物质的锂离子二次电池的结构(层压膜型)的一个例子的分解图。

[0060] 图6为对实施例1-2进行充电时所测定的Si K-边光谱。

[0061] 图7为对比较例1-1进行充电时所测定的Si K-边光谱。

具体实施方式

[0062] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并非限定于此。

[0063] 如上所述,作为增加锂离子二次电池的电池容量的一种手法,正在研究将使用硅材料作为主要材料的负极用作锂离子二次电池的负极。期望该使用了硅材料的锂离子二次电池的初始充放电特性及循环特性与使用了碳类活性物质的锂离子二次电池同等相近。然而,在以往,尚未提出一种在作为锂离子二次电池的负极活性物质使用时,显示与碳类活性物质同等的初始充放电特性及循环特性的负极活性物质。

[0064] 因此,为了获得一种在用作二次电池的负极活性物质时,可增加电池容量,并可提升循环特性及初始充放电特性的负极活性物质,本申请的发明人反复进行了深入研究,从而完成了本发明。其结果发现,使用如下负极活性物质时,能够获得高电池容量及良好的循环特性,从而完成了本发明,该负极活性物质包含负极活性物质颗粒,该负极活性物质的特征在于,负极活性物质颗粒含有硅化合物颗粒,该硅化合物颗粒包含含氧的硅化合物,该硅化合物颗粒含有锂化合物,构成硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在。

[0065] <负极>

[0066] 首先,对负极(非水电解质二次电池用负极)进行说明。图1为表示本发明的负极的结构的一个例子的剖面图。

[0067] [负极的结构]

[0068] 如图1所示,负极10为在负极集电体11上具有负极活性物质层12的结构。此外,负极活性物质层12可设置于负极集电体11的双面或是仅设置于负极集电体11的单面。进一步,若是使用了本发明的负极活性物质的负极,则可以不具备负极集电体11。

[0069] [负极集电体]

[0070] 负极集电体11为优异的导电性材料,并且由机械强度优异的物质构成。作为能够用于负极集电体11的导电性材料,例如可列举出铜(Cu)或镍(Ni)。此外,该导电性材料优选为不会与锂(Li)形成金属间化合物的材料。

[0071] 负极集电体11优选除主要元素之外还包含碳(C)和硫(S)。其原因在于,负极集电体11的物理强度会得以提升。特别是在负极具有充电时会膨胀的活性物质层的情况下,只要集电体包含上述元素,就有抑制含有集电体的电极发生变形的效果。上述含有元素各自的含量没有特别限定,其中,优选为100质量ppm以下。其原因在于,能够获得更高的抑制变形的效果。根据这种抑制变形的效果,能够进一步提升循环特性。

[0072] 此外,负极集电体11的表面可被粗糙化也可不进行粗糙化。被粗糙化的负极集电

体例如为经过电解处理、压花(embossment)处理或化学蚀刻处理的金属箔等。未被粗糙化的负极集电体例如为轧制金属箔等。

[0073] [负极活性物质层]

[0074] 图1的负极活性物质层12包含可吸存、放出锂离子的本发明的负极活性物质，从电池设计方面的角度出发，还可进一步包含负极粘合剂(粘结剂)和导电助剂等其他材料。本发明的负极活性物质包含负极活性物质颗粒，该负极活性物质颗粒包含硅化合物颗粒，该硅化合物颗粒包含含氧的硅化合物。

[0075] 优选构成该硅化合物的硅与氧的比为 SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围。若 x 为0.5以上，则氧的比率比硅单质高，因此循环特性良好。若 x 为1.6以下，则硅氧化物的电阻不会变得过高，故而优选。其中，优选 SiO_x 的组成中的 x 接近1。其原因在于，能够获得高循环特性。另外，本发明中的硅化合物的组成并非必然是指纯度为100%，组成中也可包含微量的杂质元素。如此，由于本发明的负极活性物质含有包含硅化合物的负极活性物质颗粒，因此能够提升电池容量。

[0076] 此外，在本发明的负极活性物质中，硅化合物颗粒含有锂化合物。更具体而言，硅化合物颗粒优选含有 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种以上。由于这种硅化合物颗粒将硅化合物中的、在电池充放电时吸入或解吸锂时发生不稳定化的 SiO_2 成分部分预先改性成其他的硅酸锂，因此能够降低充电时产生的不可逆容量。此外，若作为锂化合物包含这些相对稳定的硅酸锂，则能够进一步提升制作电极时对浆料的稳定性。

[0077] 此外，虽然通过使 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 中的至少一种以上存在于硅化合物颗粒的块体内部，电池特性会得以提升，但在使两种以上的锂化合物共存时，电池特性将进一步得以提升。在这样的锂化合物中，硅元素的价数是+4 (Si^{4+})。另外，这些硅酸锂可以利用NMR(Nuclear Magnetic Resonance:核磁共振)或XPS(X-ray photoelectron spectroscopy:X射线光电子能谱)进行定量。XPS与NMR的测定例如能够通过以下的条件来进行。

[0078] XPS

[0079] • 装置:X射线光电子能谱仪

[0080] • X射线源:单色化Al K α 射线

[0081] • X射线光斑(spot)直径:100 μm

[0082] • 氖(Ar)离子枪溅射条件:0.5kV/2mm \times 2mm

[0083] ^{29}Si -MAS-NMR(魔角旋转核磁共振)

[0084] • 装置:Bruker公司制造的700NMR光谱仪

[0085] • 探针:4mmHR-MAS转子(rotor)50 μL

[0086] • 试样旋转速度:10kHz

[0087] • 测定环境温度:25°C

[0088] 进一步，构成本发明的负极活性物质的硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在。这意味着，以不含Li的氧化物的形态、以及含有Li的化合物的形态中的至少一种形态包含 Si^{2+} 及 Si^{3+} 中的任意一者或两者。此外，含有Li与 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的化合物为 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物吸存有Li的状态，因此难以用分子式或组成式进行记载。

[0089] 一般的氧化硅材料通过进行充电而发生Si与Li反应的硅化(silicidation)反应、

以及 SiO_2 与Li反应的锂的硅酸盐化(silicatization)反应,由此硅单独具有容量。即, Si单独作为吸存、解吸Li的活性物质而发挥作用。此处,具有4价Si的 SiO_2 与Li进行反应的、充电时的锂的硅酸盐化反应所生成的 Li_4SiO_4 等硅酸锂具有4价的Si,其为稳定的锂化合物,不易解吸Li。因此,该硅酸锂不会作为活性物质而发挥作用,可成为不可逆容量。另一方面,以 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的形态存在的Si作为活性物质而发挥作用,该中间价态的Si以具有Si-O键的状态运行充放电循环。因此,本发明的负极活性物质能够通过 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 形态的Si的存在来提升循环性。特别是在中间价态的Si(并非 Si^0 或 Si^{4+} ,而是 Si^+ 、 Si^{2+} 、 Si^{3+})中,价数越大,循环特性越会得到提升。即,比起价数是1的Si,如本发明这样存在价数为2、3的Si时,循环特性进一步得以提升。

[0090] 此外,在本发明中,优选:硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析时所得到的X射线吸收光谱的Si K-边的XANES区域中,于能量 $1844\text{eV}\sim 1846.5\text{eV}$ 的范围内,具有峰或肩峰。在该范围内出现的峰或肩峰源自 Si^{2+} 和 Si^{3+} 。因此,若出现这样的峰或肩峰,则具有稳定的相结构,因此能够大幅度提升电池的循环性。另外,进行波形分离模拟来确认在上述范围内具有峰或肩峰。

[0091] 此外,在本发明中,优选:在充电过程中,随着充电量增加,硅化合物颗粒在上述Si K-边的XANES区域中的能量 $1844\text{eV}\sim 1846.5\text{eV}$ 的范围内出现的峰或肩峰的强度变强。若如此,则认为具有上述价态的硅元素有助于充电,能够通过形成稳定的相结构,提升循环性。

[0092] 进一步,在本发明中,优选:硅化合物颗粒在进行X射线吸收精细结构分析时所得到的X射线吸收光谱的O K-边的XANES区域中,于能量为 534eV 以上且小于 535eV 的位置具有峰。在能量 534eV 处出现的峰源自Li-O键,此外,在 535eV 处出现的峰源自Si-O键。在接近 534eV 的位置具有峰意味着,一部分的Si-O键已变化为稳定的Li-O键。若如此,则能够使伴随充放电的块体相结构的变化稳定。另外,进行波形分离模拟来确认在上述范围内具有峰或肩峰。

[0093] 此外,优选:硅化合物颗粒的通过使用了Cu-K α 射线的X射线衍射而得到的、源自Si(111)晶面的衍射峰的半宽度(2θ)为 1.2° 以上,同时对应于该晶面的微晶尺寸为 7.5nm 以下。此外,特别优选该微晶尺寸小,实质上为非晶质。该峰在结晶性高时(半宽度狭窄时),会出现在 $2\theta=28.4\pm 0.5^\circ$ 附近。硅化合物颗粒中的硅化合物的硅结晶性越低越好,尤其是若硅结晶的存在量少,则能够提升电池特性,进一步,能够生成稳定的锂化合物。

[0094] 此外,在本发明的负极活性物质中,优选负极活性物质颗粒在表层部包含碳材料。通过使负极活性物质颗粒在其表层部包含碳材料,能够获得导电性的提升,因此在将含有这种负极活性物质颗粒的负极活性物质用作二次电池的负极活性物质时,能够提升电池特性。

[0095] 此时,优选负极活性物质颗粒的表层部的碳材料的平均厚度为 5nm 以上 5000nm 以下。若碳材料的平均厚度为 5nm 以上,则能够获得导电性的提升。此外,若覆盖的碳材料的平均厚度为 5000nm 以下,则在将含有这种负极活性物质颗粒的负极活性物质用作锂离子二次电池的负极活性物质时,能够抑制电池容量的下降。

[0096] 该碳材料的平均厚度例如能够利用以下的步骤算出。首先,利用TEM(透射电子显微镜)在任意倍率下观察负极活性物质颗粒。优选该倍率为能够测定厚度、且能够通过目视确认碳材料的厚度的倍率。接着,在任意的15个点测定碳材料的厚度。此时,优选尽可能不

要集中在特定的位置，广泛且随机地设定测定位置。最后，算出上述15个点的碳材料的厚度的平均值。

[0097] 碳材料的覆盖率虽无特别限定，但期望其尽可能得高。若覆盖率为30%以上，则导电性会进一步提升，故而优选。碳材料的覆盖手法虽无特别限定，但优选糖碳化法、烃类气体的热分解法。其原因在于，能够提升覆盖率。

[0098] 此外，优选负极活性物质颗粒的中值粒径(D_{50} : 累计体积为50%时的粒径)为 $1.0\mu\text{m}$ 以上 $15\mu\text{m}$ 以下。其原因在于，若中值粒径在上述范围内，则在充放电时容易进行锂离子的吸存、放出，同时负极活性物质颗粒不易碎裂。若中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上，则能够减少负极活性物质颗粒的每单位质量的表面积，能够抑制电池的不可逆容量的增加。另一方面，通过将中值粒径设为 $15\mu\text{m}$ 以下，颗粒不易碎裂，因此不易出现新生表面。

[0099] 此外，负极活性物质层12可含有包含上述本发明的负极活性物质(硅类负极活性物质)与碳类活性物质的混合负极活性物质材料。由此，负极活性物质层的电阻降低，同时可缓和伴随充电的膨胀应力。作为碳类活性物质，例如能够使用热解炭(pyrolytic carbon)类、焦炭(coke)类、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物煅烧物、炭黑类等。

[0100] 此外，对于混合负极活性物质材料，优选硅类负极活性物质的质量相对于本发明的硅类负极活性物质与碳类活性物质的质量的合计的比例为6质量%以上。若硅类负极活性物质的质量相对于硅类负极活性物质与碳类活性物质的质量的合计的比例为6质量%以上，则可确实地提升电池容量。

[0101] 此外，作为负极活性物质层所包含的负极粘合剂，例如能够使用高分子材料、合成橡胶等中的任意一种以上。高分子材料例如为聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺-酰亚胺、芳纶、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、羧甲基纤维素等。合成橡胶例如为苯乙烯-丁二烯类橡胶、氟类橡胶、乙烯-丙烯-二烯等。

[0102] 作为负极导电助剂，例如能够使用炭黑、乙炔黑、石墨、科琴黑、碳纳米管、碳纳米纤维等碳材料中的任意一种以上。

[0103] 负极活性物质层例如通过涂布法来形成。涂布法是指，混合硅类负极活性物质与上述粘合剂等，并根据需要混合导电助剂、碳类活性物质后，使其分散于有机溶剂或水等中而进行涂布的方法。

[0104] [负极的制造方法]

[0105] 负极10例如可通过以下的步骤进行制造。首先，对负极活性物质所包含的负极活性物质颗粒的制造方法进行说明。最初，制作包含硅化合物的硅化合物颗粒，该硅化合物包含氧。然后，使硅化合物颗粒吸入锂。接着，一边在炉内搅拌吸入了Li的硅化合物颗粒一边进行热处理，由此使构成硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在。如此，制作负极活性物质颗粒。此时，在热处理中，通过进行硅化合物颗粒的搅拌，能够稳定地生成 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 。若在热处理时不进行搅拌，则无法稳定地生成 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 。

[0106] 利用这样的制造方法制造的负极活性物质可形成具有特定价态的硅化合物，能够制造一种在用作二次电池的负极活性物质时为高容量，且具有良好的循环特性和初始充放电特性的负极活性物质。

[0107] 接着，更具体地说明本发明的负极活性物质的制造方法。

[0108] 首先,制作包含硅化合物的硅化合物颗粒,该硅化合物包含氧。以下,对将 SiO_x ($0.5 \leq x \leq 1.6$) 所示的氧化硅用作含有氧的硅化合物的情况进行说明。首先,在惰性气体的存在下、减压下,于 $900^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内对产生氧化硅气体的原料进行加热,产生氧化硅气体。此时,原料能够使用金属硅粉末与二氧化硅粉末的混合物。若考虑金属硅粉末表面的氧及反应炉中的微量的氧的存在,则期望混合摩尔比为 $0.8 < \text{金属硅粉末}/\text{二氧化硅粉末} < 1.3$ 的范围。

[0109] 所产生的氧化硅气体固化并沉积于吸附板上。接着,在将反应炉内的温度降低至 100°C 以下的状态下取出氧化硅的沉积物,并使用球磨机、气流粉碎机(jet mill)等进行粉碎、粉末化。能够以上述方式制作硅化合物颗粒。另外,硅化合物颗粒中的硅微晶能够通过变更产生氧化硅气体的原料的气化温度、或生成硅化合物颗粒后的热处理来控制。

[0110] 此处,可在硅化合物颗粒的表层生成碳材料层。作为生成碳材料层的方法,期望为热解CVD法。以下,对利用热解CVD法生成碳材料层的方法的一个例子进行说明。

[0111] 首先,将硅化合物颗粒设于炉内。随后,将烃类气体导入炉内,并使炉内温度升温。分解温度并无特别限定,但期望为 1200°C 以下,更期望为 950°C 以下。通过将分解温度设为 1200°C 以下,能够抑制活性物质颗粒发生意料之外的歧化。使炉内温度升温而达到规定温度之后,在硅化合物颗粒的表面生成碳层。此外,作为碳材料的原料的烃类气体并无特别限定,但期望在 C_nH_m 组成中, $n \leq 3$ 。若 $n \leq 3$, 则能够降低制造成本, 并能够使分解产物的物理性质良好。

[0112] 接着,使以上述方式制作的硅化合物颗粒吸入Li。由此,制作包含吸入了锂的硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒。即,由此,硅化合物颗粒被改性,在硅化合物颗粒内部生成 Li_2SiO_3 及 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 等锂化合物。通过一边在炉内搅拌吸入了Li的硅化合物颗粒一边进行热处理(也称作热搅拌法),能够使构成硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在。

[0113] 更具体而言,能够通过将硅化合物颗粒浸渍于含锂溶液来掺杂Li。例如,首先,通过将硅化合物颗粒浸渍在溶液A中,由此能够吸入锂,该溶液A通过将锂溶解于醚溶剂而成。也可使该溶液A进一步包含多环芳香族化合物或直链聚亚苯基(polyphenylene) 化合物。吸入锂后,可通过将硅化合物颗粒浸渍在包含多环芳香族化合物或其衍生物的溶液B中,使活性锂从硅化合物颗粒中解吸。该溶液B的溶剂例如能够使用醚类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、胺类溶剂或它们的混合溶剂。或者,也可在浸渍于溶液A后,在惰性气体下边对得到的硅活性物质颗粒进行搅拌边进行热处理。通过一边搅拌一边进行热处理,能够使锂化合物稳定化。然后,也可通过利用醇、溶解有碳酸锂的碱性水、弱酸或纯水等进行洗涤的方法等进行洗涤。

[0114] 作为用于溶液A的醚类溶剂,能够使用乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚或它们的混合溶剂等。其中,特别优选使用四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷。这些溶剂优选被脱去水,且优选被脱去氧。

[0115] 此外,作为溶液A所包含的多环芳香族化合物,能够使用萘、蒽、菲、并四苯、并五苯、芘、苊、三亚苯、蒄、䓛 及它们的衍生物中的一种以上,作为直链聚亚苯基化合物,能够使用联苯、三联苯及它们的衍生物中的一种以上。

[0116] 作为溶液B所包含的多环芳香族化合物,能够使用萘、蒽、菲、并四苯、并五苯、茈、茚、三亚苯、蒄、䓛及它们的衍生物中的一种以上。

[0117] 此外,作为溶液B的醚类溶剂,能够使用乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚及四乙二醇二甲醚等。

[0118] 作为酮类溶剂,能够使用丙酮、苯乙酮等。

[0119] 作为酯类溶剂,能够使用甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯及乙酸异丙酯等。

[0120] 作为醇类溶剂,能够使用甲醇、乙醇、丙醇及异丙醇等。

[0121] 作为胺类溶剂,能够使用甲胺、乙胺及乙二胺等。

[0122] 此外,可通过电化学掺杂法来进行改性。此时,能够通过调节吸入电位、解吸电位或改变电流密度、浴槽温度、吸入解吸次数来控制在块体内生成的物质。

[0123] 在利用电化学掺杂法的改性中,例如能够使用图2所示的改性装置20来进行Li掺杂。另外,装置结构并不特别限定于改性装置20的结构。图2所示的改性装置20具有:浴槽27,其被电解液23填满;对电极21,其配置于浴槽27内,并连接于电源26的一侧;粉末容纳容器25,其配置于浴槽27内,并连接于电源26的另一侧;及隔膜24,其设置于对电极21与粉末容纳容器25之间。在粉末容纳容器25中容纳有硅化合物颗粒22。将锂盐溶解于电解液23中或者将含锂化合物与对电极21组合,并利用电源26在粉末容纳容器25与对电极21之间施加电压,流通电流,由此,能够使硅化合物颗粒吸入锂。

[0124] 作为用于电化学掺杂法的锂源,能够使用金属锂、锂过渡金属磷酸盐、镍的锂氧化物、钴的锂氧化物、锰的锂氧化物、硝酸锂、卤化锂中的至少一种。另外,对锂盐的形态并无特别要求。即,可将锂盐用作对电极21,也可将锂盐用作电解液23的电解质。

[0125] 此时,作为电解液23的溶剂,能够使用碳酸二甲酯、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate)、碳酸丙烯酯(propylene carbonate)、碳酸二乙酯、二噁烷、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚及它们的混合物等。此外,作为电解液23的电解质,还能够使用四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟磷酸锂(LiPF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)及它们的衍生物,作为兼作Li源的电解质,尤其还能够使用硝酸锂(LiNO₃)、氯化锂(LiCl)等。此外,在电化学掺杂法中,在吸入Li后,可包含使Li从硅化合物颗粒中解吸的过程。由此,可调节吸入硅化合物颗粒中的Li的量。

[0126] 在电化学地吸入Li后,使用热搅拌法来改变硅的价态状态。热搅拌能够利用具备搅拌粉末的搅拌机构的加热装置来实现。具体而言,能够利用流动层加热装置、或作为具备旋转式圆筒炉的加热装置的回转窑(rotary kiln)来实施,从生产率的角度出发,优选回转窑。

[0127] 混合以上述方式制作的负极活性物质与负极粘合剂、导电助剂等其他材料,从而制成负极混合剂后,加入有机溶剂或水等,从而制成浆料。随后,在负极集电体的表面上涂布上述浆料并使其干燥,从而形成负极活性物质层。此时,可根据所需进行热压等。能够通过上述方式制作负极。

[0128] <锂离子二次电池>

[0129] 接着,对含有本发明的负极活性物质的锂离子二次电池进行说明。此处,作为具体例,列举层压膜型的锂离子二次电池为例。

[0130] [层压膜型锂离子二次电池的结构]

[0131] 图5所示的层压膜型锂离子二次电池30主要在片状的外装构件35的内部收纳有卷绕电极体31。该卷绕电极体在正极、负极间具有隔膜并被卷绕。此外，有时还在正极、负极间具有隔膜并收纳有层叠体。在任意一种电极体中，均在正极上附接有正极引线32且在负极上附接有负极引线33。电极体的最外周部分通过保护胶带加以保护。

[0132] 正负极引线例如由外装构件35的内部朝向外部、沿一个方向导出。正极引线32例如由铝等导电性材料形成，负极引线33例如由镍、铜等导电性材料形成。

[0133] 外装构件35例如为依次层叠熔接层、金属层、表面保护层而成的层压膜，该层压膜以熔接层与卷绕电极体31相对的方式，将两片膜的熔接层的外周缘部分彼此熔接、或利用粘接剂等贴合。熔接层部分例如为聚乙烯或聚丙烯等的膜，金属层部分为铝箔等。保护层例如为尼龙等。

[0134] 在外装构件35与正负极引线之间插入用于防止外部气体入侵的密接膜34。其材料例如为聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃树脂。

[0135] [正极]

[0136] 正极例如与图1的负极10相同，在正极集电体的双面或单面具有正极活性物质层。

[0137] 正极集电体例如由铝等导电性材料形成。

[0138] 正极活性物质层包含能够吸存、放出锂离子的正极材料中的任意一种或两种以上，根据设计也可包含粘合剂、导电助剂、分散剂等其他材料。此时，关于粘合剂、导电助剂的细节例如能够设为与已记述的负极粘合剂、负极导电助剂相同。

[0139] 作为正极材料，期望为含有锂的化合物。该含有锂的化合物例如可列举出由锂与过渡金属元素组成的复合氧化物、或具有锂与过渡金属元素的磷酸化合物。在这些正极材料中，优选具有镍、铁、锰、钴中的至少一种以上的化合物。作为这些正极材料的化学式，例如以 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或 $\text{Li}_y\text{M2P0}_4$ 表示。式中，M1、M2表示至少一种以上的过渡金属元素。x、y的数值会根据电池的充放电状态而显示不同数值，但通常显示为 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

[0140] 作为具有锂与过渡金属元素的复合氧化物，例如可列举出锂钴复合氧化物(Li_xCoO_2)、锂镍复合氧化物(Li_xNiO_2)等。作为具有锂与过渡金属元素的磷酸化合物，例如可列举出磷酸锂铁化合物(LiFePO_4)或磷酸锂铁锰化合物($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{P0}_4$ ($0 < u < 1$))等。若使用这些正极材料，则能够获得高电池容量，且能够获得优异的循环特性。

[0141] [负极]

[0142] 负极具有与上述图1的非水电解质二次电池用负极10相同的结构，例如，在集电体11的双面具有负极活性物质层12。优选该负极的负极充电容量比由正极活性物质材料获得的电容量(作为电池的充电容量)更大。其原因在于，能够抑制锂金属在负极上的析出。

[0143] 正极活性物质层设置于正极集电体的双面的一部分，负极活性物质层也设置于负极集电体的双面的一部分。此时，例如，设置有以下区域：设置在负极集电体上的负极活性物质层不存在与其相对的正极活性物质层的区域。这是为了进行稳定的电池设计。

[0144] 非相对区域，即在上述负极活性物质层与正极活性物质层不相对的区域，几乎不会受到充放电的影响。因此，负极活性物质层能够维持刚形成后的状态。由此，能够在不依赖于充放电的有无的情况下，再现性良好且正确地调查负极活性物质的组成等的组成等。

[0145] [隔膜]

[0146] 隔膜将正极与负极隔离,防止伴随两极接触的电流短路,并且使锂离子通过。该隔膜,例如由合成树脂或陶瓷所构成的多孔膜形成,也可具有由两种以上的多孔膜层叠而成的层叠结构。作为合成树脂,例如可列举出聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

[0147] [电解液]

[0148] 在活性物质层的至少一部分或在隔膜中含浸有液状电解质(电解液)。该电解液在溶剂中溶解有电解质盐,且还可包含添加剂等其他材料。

[0149] 溶剂例如能够使用非水溶剂。作为非水溶剂,例如可列举出碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯(butylene carbonate)、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、1,2-二甲氧基乙烷或四氢呋喃等。其中,期望使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种以上。其原因在于,能够获得更加良好的特性。此外此时,通过将碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等高粘度溶剂与碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低粘度溶剂组合,能够得到更优异的特性。其原因在于,电解质盐的解离性和离子迁移率得以提升。

[0150] 使用合金类负极时,特别期望溶剂包含卤代链状碳酸酯或卤代环状碳酸酯中的至少一种。由此,在充放电时、特别是在充电时,在负极活性物质表面上形成稳定的覆膜。此处,卤代链状碳酸酯是指具有卤素作为构成元素(至少一个氢被卤素所取代)的链状碳酸酯。此外,卤代环状碳酸酯是指具有卤素作为构成元素(即,至少一个氢被卤素所取代)的环状碳酸酯。

[0151] 卤素的种类并无特别限定,但优选为氟。其原因在于,比起其他卤素,氟会形成品质更加良好的覆膜。此外,卤素的数量越多越好。其原因在于,所获得的覆膜更稳定,可降低电解液的分解反应。

[0152] 卤代链状碳酸酯例如可列举出氟甲基碳酸甲酯、二氟甲基碳酸甲酯等。作为卤代环状碳酸酯,可列举出4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮等。

[0153] 作为溶剂添加物,优选包含不饱和碳键环状碳酸酯。其原因在于,在充放电时会在负极表面上形成稳定的覆膜,能够抑制电解液的分解反应。作为不饱和碳键环状碳酸酯,例如可列举出碳酸亚乙烯酯或碳酸乙烯亚乙酯等。

[0154] 此外,作为溶剂添加物,优选包含磺酸内酯(环状磺酸酯)。其原因在于,电池的化学稳定性会得以提升。作为磺酸内酯,例如可列举出丙烷磺酸内酯、丙烯磺酸内酯。

[0155] 进一步,溶剂优选包含酸酐。其原因在于,电解液的化学稳定性会得以提升。作为酸酐,例如可列举出丙二磺酸酐(propane disulfonic acid anhydride)。

[0156] 电解质盐例如能够包含锂盐等轻金属盐中的任意一种以上。作为锂盐,例如可列举出六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)等。

[0157] 相对于溶剂,电解质盐的含量优选为0.5mol/kg以上2.5mol/kg以下。其原因在于,能够获得高离子传导性。

[0158] [层压膜型二次电池的制造方法]

[0159] 在本发明中,能够使用通过上述本发明的负极活性物质的制造方法制造的负极活性物质来制作负极,并能够使用该制作的负极制造锂离子二次电池。

[0160] 最初,使用上述正极材料制作正极电极。首先,混合正极活性物质并根据所需混合

粘合剂、导电助剂等而制成正极混合剂后，使其分散于有机溶剂中从而制成正极混合剂浆料。接着，利用具有刀辊 (knife roll) 或模头 (die head) 的模具涂布机等涂布装置，将混合剂浆料涂布在正极集电体上，并使其热风干燥从而获得正极活性物质层。最后，利用辊压机等将正极活性物质层压缩成型。此时，可进行加热，或者也可重复加热或压缩数次。

[0161] 接着，采用与上述非水电解质二次电池用负极10的制作相同的操作步骤，在负极集电体上形成负极活性物质层从而制作负极。

[0162] 在制作正极及负极时，在正极和负极集电体的双面分别形成活性物质层。此时，在任一电极中，双面部分的活性物质涂布长度可以不一致（参照图1）。

[0163] 接着，制备电解液。接着，如图5所示，通过超音波熔接将正极引线32附接于正极集电体，并同时将负极引线33附接于负极集电体。接着，经由隔膜将正极与负极层叠或卷绕，从而制作卷绕电极体31，在其最外周的部分粘接保护胶带。接着，以成为扁平形状的方式使卷绕电极体成型。接着，在折叠的膜状外装构件35之间夹入卷绕电极体后，通过热熔接法而将外装构件的绝缘部分彼此粘接，并以仅朝一个方向开口的状态封入卷绕电极体。在正极引线及负极引线与外装构件之间插入密接膜。由开口部加入规定量的上述制备的电解液后，进行真空含浸。含浸后，通过真空热熔接法将开口部粘接。以此方式，能够制造层压膜型的锂离子二次电池30。

[0164] 实施例

[0165] 以下，示出本发明的实施例及比较例，从而对本发明进行更具体的说明，但本发明并不受这些实施例的限定。

[0166] (实施例1-1)

[0167] 按照以下的步骤，制作图5所示的层压膜型锂离子二次电池30。

[0168] 最初，制作正极。将作为正极活性物质的锂镍钴复合氧化物，即 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}0$ (锂镍钴铝复合氧化物：NCA) 95质量%、正极导电助剂2.5质量%、正极粘合剂(聚偏氟乙烯：PVDF) 2.5质量%混合，制成正极混合剂。接着，使正极混合剂分散于有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮：NMP) 中，制成糊状浆料。接着，利用具有模头的涂布装置，将浆料涂布于正极集电体的双面，并利用热风式干燥装置进行干燥。此时，使用厚度为15μm的正极集电体。最后，利用辊压机进行压缩成型。

[0169] 接着，制作负极。首先，如下所述地制作负极活性物质。将混合有金属硅与二氧化硅的原料导入反应炉，并使在10Pa真空度的气氛下气化的物质沉积于吸附板并充分冷却后，将沉积物取出并利用球磨机进行粉碎。以此方式获得的硅化合物颗粒的 SiO_x 的x值为1。接着，通过分级调节硅化合物颗粒的粒径。之后，通过进行热解CVD，在硅化合物颗粒的表面上覆盖碳材料。

[0170] 接着，使覆盖有碳材料的硅化合物颗粒吸入锂而进行改性。此时，首先，将负极活性物质颗粒浸渍在溶液(溶液C)中，该溶液通过将锂片与作为芳香族化合物的萘溶解于四氢呋喃(以下称为THF)而得到。该溶液C通过下述方式制作：以0.2mol/L的浓度将萘溶解于THF溶剂中后，相对于该THF与萘的混合液，添加10质量%的质量分率的锂片。此外，将浸渍负极活性物质颗粒时的溶液的温度设为20℃，浸渍时间设为20小时。然后，滤取负极活性物质颗粒。通过以上处理，使硅化合物颗粒吸入锂。接着，对吸入了锂的硅化合物颗粒进行洗涤处理，在氩(Ar)气氛下边对洗涤处理后的硅化合物颗粒进行搅拌边进行热处理。该热处

理中,使用回转窑作为加热装置,并将回转窑的炉管的转速设为1rpm来进行搅拌。此外,将热处理温度设为720℃,热处理时间设为2小时。以此方式,制作负极活性物质颗粒(硅类负极活性物质颗粒)。

[0171] 接着,将该负极活性物质颗粒(硅类负极活性物质颗粒)与碳类活性物质以2:8的质量比进行掺合,制作混合负极活性物质材料。此处,使用以5:5的质量比混合被沥青层覆盖的天然石墨和人造石墨而成的物质作为碳类活性物质。此外,碳类活性物质的中值粒径为20μm。

[0172] 随后,将所制作的混合负极活性物质材料、导电助剂1(碳纳米管,CNT)、导电助剂2(中值粒径为约50nm的碳微粒)、苯乙烯-丁二烯橡胶(苯乙烯-丁二烯共聚物,以下称作SBR)、羧甲基纤维素(以下称作CMC),以92.5:1:1:2.5:3的干燥质量比混合后,利用纯水进行稀释,从而制得负极混合剂浆料。另外,上述SBR、CMC为负极粘结剂(负极粘合剂)。该负极混合剂浆料的pH值是10.6。

[0173] 此外,作为负极集电体,使用厚度为15μm的电解铜箔。该电解铜箔中,各包含70质量ppm的浓度的碳和硫。最后,将负极混合剂浆料涂布于负极集电体,并在真空气氛下进行100℃×1小时的干燥。干燥后的、负极单面上的每单位面积的负极活性物质层的沉积量(也称作面积密度)为5mg/cm²。

[0174] 接着,将溶剂、碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC)混合后,使电解质盐(六氟磷酸锂,LiPF₆)溶解,从而制备电解液。此时,将溶剂的组成设为以体积比计是EC:DMC=30:70,并将电解质盐的含量设为相对于溶剂是1mol/kg。制作电解液后添加2%的4-氟-1,3-二氧杂环戊烷-2-酮(FEC)。

[0175] 接着,以以下方式组装二次电池。最初,将铝引线超音波熔接至正极集电体的一端,并将镍引线熔接至负极集电体的一端。接着,依次层叠正极、隔膜、负极、隔膜,并沿长度方向将其卷绕,从而获得卷绕电极体。利用PET保护胶带固定其卷绕结束的部分。使用厚度为12μm的层叠膜作为隔膜,该层叠膜通过用以多孔性聚丙烯为主要成分的膜夹持以多孔性聚乙烯为主要成分的膜而制成。接着,在外装构件之间夹入电极体后,将除一边以外的外周缘部分彼此热熔接,从而将电极体收纳于内部。使用将尼龙膜、铝箔及聚丙烯膜层叠而成的铝层压膜作为外装构件。接着,从开口部注入制备的电解液,在真空气氛下进行含浸后,进行热熔接,从而进行密封。

[0176] 接着,对以上述方式制作的二次电池的循环特性和初始充放电特性进行评价。

[0177] 以以下方式调查循环特性。最初,为了电池的稳定化,在25℃的气氛下,以0.2C进行2个循环的充放电,并测定第2个循环的放电容量。接着,反复进行第3个循环以后的充放电,并测定每次的放电容量。然后,用测定的放电容量除以第2个循环的放电容量,算出各循环的容量维持率(以下,也简称为维持率)。另外,从一般循环、即第3个循环开始,以充电0.7C且放电0.5C的方式来进行充放电。以此方式,观察伴随充放电循环的容量维持率的变化,并在容量维持率成为70%以下时,于该时间点停止电池试验。

[0178] 调查初始充放电特性时,算出初次效率(以下,有时也称作初始效率)。由初次效率(%)=(初次放电容量/初次充电容量)×100所表示的公式算出初次效率。气氛温度则设为与调查循环特性时相同。

[0179] (实施例1-2、1-3)

[0180] 除了改变锂的吸入量之外,以与实施例1-1相同的方式进行二次电池的制造。比起实施例1-1,实施例1-2增加了锂的吸入量,比起实施例1-1和1-2,实施例1-3中进一步增加了锂的吸入量。锂的吸入量例如可通过加长在溶液C中的浸渍时间、或者增加溶液C中的锂的添加量来增加。此外,改变搅拌机构来进行Si的价态调节。

[0181] 此时,实施例1-1~1-3的负极活性物质颗粒具有如下所述的性质。

[0182] 首先,构成实施例1-1~1-3的硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 Si^{2+} ~ Si^{3+} 的氧化物、以及含有Li与 Si^{2+} ~ Si^{3+} 的化合物中的至少一种形态存在。这由下述情况可知:对充电前的负极活性物质颗粒进行X射线吸收精细结构分析,在得到的X射线吸收光谱的Si K-边的XANES区域中,于能量1844eV~1846.5eV的范围内,确认到肩峰。图3表示对实施例1-1的负极活性物质颗粒进行X射线吸收精细结构分析而得到的X射线吸收光谱的Si K-边的XANES区域。如图3所示,于1844eV~1846.5eV的范围内,确认到肩峰。另外,进行波形分离模拟来确认在上述范围内具有峰或肩峰。

[0183] 此外,实施例1-1~1-3的硅化合物颗粒在X射线吸收光谱的O K-边的XANES区域中,于能量为534eV以上且小于535eV的位置具有峰。图4表示对实施例1-2的充电前的负极活性物质颗粒进行X射线吸收精细结构分析而得到的X射线吸收光谱的O K-边的XANES区域。如图4所示,于534eV以上且小于535eV的位置确认到了峰。另外,进行波形分离模拟来确认在上述范围内具有峰或肩峰。

[0184] 此外,在充电过程中,随着充电量增加,实施例1-1~1-3的硅化合物颗粒在Si K-边的XANES区域中的能量1844eV~1846.5eV的范围内出现的峰或肩峰的强度变强。即,确认到 Si^{2+} ~ Si^{3+} 有助于充电。图6表示实施例1-2满量充电(图6中的“满量充电”)时与20%充电(图6中的“20%充电”)时的X射线吸收光谱的Si K-边的XANES区域。如图6所示,可知比起20%充电时,在满量充电时,于1844eV~1846.5eV的范围内出现的峰或肩峰的强度更强。

[0185] XAFS的Si K-边的XANES测定的条件如下。

[0186] • 测定设备:设于爱知同步辐射中心(Aichi Synchrotron Radiation Center)的BL6N1

[0187] 加速能量:1.2GeV

[0188] 累积电流值:300mA

[0189] 单色化条件:利用双晶分光器(double crystal monochromator),将来自偏转磁铁(bending magnet)的白色X射线单色化,用于测定

[0190] • 集光条件:由镀镍的压弯柱面镜(bent cylindrical mirror)产生的纵横方向的集光

[0191] • 上游狭缝开口:水平方向7.0mm×垂直3.0mm

[0192] • 光束尺寸:水平方向2.0mm×垂直1.0mm

[0193] • 对试样的入射角:直射(入射角0度)

[0194] • 能量校正:将 K_2SO_4 的S-K端的峰位置校正为2481.70eV

[0195] • 测定方法:依据测量试样电流的总电子产率(total electron yield)法

[0196] • I_0 测定方法:XANES(X射线吸收近边结构)测定时金网

[0197] :EXAFS(延伸X射线吸收精细结构)测定时铝网

[0198] • 试样环境:使用转移容器(transfer vessel),在不暴露于大气的状态下运送

- [0199] 真空度: 5×10^{-7} Pa
- [0200] XAFS的O K-边的XANES测定的条件如下。
- [0201] • 测定设备: 设于爱知同步辐射中心的BL6N1
- [0202] 加速能量: 1.2GeV
- [0203] 累积电流值: 300mA
- [0204] 单色化条件: 利用光栅分光镜 (grating spectrograph), 将来自聚频磁铁 (undulator) 的软X射线单色化, 用于测定
- [0205] • 集光条件: 由镀金的超环面镜 (toroidal mirror) 产生的纵横方向的集光
- [0206] • 狹缝开口: 入口狭缝75μm, 出口狭缝75μm
- [0207] • 光束尺寸: 水平方向0.4mm × 垂直0.1mm
- [0208] • 对试样的入射角: 直射 (入射角0度)
- [0209] • 能量校正: 基于金的光电子能谱的校正
- [0210] • I_0 测定方法: 金网
- [0211] • 试样环境: 使用转移容器, 在不暴露于大气的状态下运送
- [0212] 真空度: 3×10^{-9} Pa
- [0213] 此外, 在负极活性物质颗粒中的硅化合物颗粒的内部, 含有Si的价态是4的Li₂SiO₃及Li₂Si₂O₅。此外, 硅化合物的通过X射线衍射而得到的、源自Si (111) 晶面的衍射峰的半宽度(2θ)是2.593°, 源自该Si (111) 晶面的微晶尺寸是3.29nm。此外, 负极活性物质颗粒所包含的碳材料的平均厚度为50nm。此外, 负极活性物质颗粒的中值粒径D₅₀为6.5μm。此外, 硅化合物颗粒为通式SiO_x (x=1) 所表示的硅化合物。
- [0214] (比较例1-1)
- [0215] 在硅化合物颗粒的表面上覆盖碳材料后, 不进行锂的吸入反应, 制作不存在硅酸锂的材料, 除此之外, 以与实施例1-1相同的条件进行二次电池的制造。
- [0216] 在未进行Li的吸入及此后的伴随搅拌的热处理的比较例1-1中, 构成硅化合物颗粒的Si并未以不含Li的Si²⁺~Si³⁺的氧化物、或含有Li与Si²⁺~Si³⁺的化合物的形态存在。这一点根据下述情况得到了确认: 如图3所示, 于能量1844eV~1846.5eV的范围内, 并未出现峰或肩峰。此外, 如图4所示, 在X射线吸收光谱的O K-边的XANES区域中, 于534eV以上且小于535eV的位置未确认到峰。
- [0217] 此外, 在负极活性物质颗粒已充电的状态下进行X射线吸收精细结构分析, 结果如图7所示, 在满量充电时以及20%充电时, 于能量1844eV~1846.5eV的范围内, 并未出现峰或肩峰。
- [0218] (比较例1-2)
- [0219] 在对吸入Li后的硅化合物颗粒的热处理中, 不进行搅拌, 除此之外, 以与实施例1-1相同的条件进行二次电池的制造。在比较例1-2中, 以与实施例1-1相同的方式使负极活性物质颗粒吸入锂后, 在720°C下进行2小时的热处理, 此时, 将粉末(吸入了Li的硅化合物颗粒)装填至氧化铝坩埚中, 并在氩气氛下、在固定式加热炉内进行热处理, 制作材料。
- [0220] 以与实施例1-1相同的方式, 进行充电前的负极活性物质颗粒的X射线吸收精细结构分析, 其结果, 在所得到的X射线吸收光谱的Si K-边的XANES区域中, 于能量1844eV~1846.5eV的范围内, 并未确认到峰或肩峰。

[0221] 此外,进行负极活性物质颗粒的X射线吸收精细结构分析,其结果,在满量充电时以及20%充电时,于能量 $1844\text{eV}\sim 1846.5\text{eV}$ 的范围内,并未确认到峰或肩峰。

[0222] 将实施例1-1~1-3、比较例1-1、1-2的结果示于表1。

[0223] [表1]

[0224] 正极NCA,碳材料的平均厚度50nm,Si(111)半宽度 2.593° ,微晶尺寸3.29nm

[0225] 负极活性物质颗粒 $D_{50}=6.5\mu\text{m}$,Si0x($x=1$),Si0比率20质量%

| 表 1 | 有无不含 Li 的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、及含有 Li 与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物 | 在 534eV 以上且小于 535eV 的位置有无峰 | $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 对充电的贡献 | 有无硅酸锂 | 容量维持率成为 70% 以下时的循环数 | 初始效率 (%) |
|--------|--|----------------------------|---|-------|---------------------|----------|
| | | | | | | |
| [0226] | 比较例 1-1 无 | 无 | 无 | 无 | 150 | 79.5 |
| | 比较例 1-2 无 | 有 | 无 | 有 | 135 | 85.0 |
| | 实施例 1-1 有 | 有 | 有 | 有 | 411 | 85.0 |
| | 实施例 1-2 有 | 有 | 有 | 有 | 471 | 86.2 |
| | 实施例 1-3 有 | 有 | 有 | 有 | 526 | 90.3 |

[0227] 在实施例1-1~1-3中,构成硅化合物颗粒的Si的至少一部分以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在,因此,循环特性得以提升。此外,由于在电池充电前,将 SiO_2 区域预先改性成硅酸锂(上述价数为4的硅酸锂),因此能够降低不可逆容量,初始效率得到了提升。此外,根据实施例1-1~1-3的初始效率,能够确认到越增加锂的吸入量,越能够增加初始效率。

[0228] 另一方面,在比较例1-1中,构成硅化合物颗粒的Si并未以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在,因此成为循环特性比实施例1-1~1-3更差的结果。进一步,由于不包含硅酸锂,因此初始效率也低。

[0229] 此外,在比较例1-2中,由于包含硅酸锂,因此初始效率良好,但由于构成硅化合物颗粒的Si并未以不含Li的 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的氧化物、以及含有Li与 $\text{Si}^{2+}\sim\text{Si}^{3+}$ 的化合物中的至少一种形态存在,因此成为循环特性比实施例1-1~1-3更差的结果。

[0230] (实施例2-1~2-3)

[0231] 除了调节硅化合物的块体内的氧量之外,以与实施例1-1相同的条件制作二次电池,并评价循环特性、初始效率。将结果示于表2。此时,通过改变硅化合物原料中的金属硅与二氧化硅的比率或加热温度,从而调节氧量。

[0232] [表2]

[0233] 正极NCA,碳材料的平均厚度50nm,Si(111)半宽度 2.593° ,微晶尺寸3.29nm

[0234] 负极活性物质颗粒 $D_{50}=6.5\mu\text{m}$,Si0比率20质量%有硅酸锂

| 表 2 | x | 有无不含 Li 的 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的氧化物、及含有 Li 与 $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 的化合物 | 在 534eV 以上且小于 535eV 的位置有无峰 | $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 对充电的贡献 | 容量维持率成为 70% 以下时的循环数 | 初始效率 (%) |
|--------|---------|--|----------------------------|---|---------------------|----------|
| [0235] | 实施例 1-1 | 1 | 有 | 有 | 411 | 85.0 |
| | 实施例 2-1 | 0.5 | 有 | 有 | 210 | 86.0 |
| | 实施例 2-2 | 1.2 | 有 | 有 | 383 | 84.5 |
| | 实施例 2-3 | 1.6 | 有 | 有 | 369 | 84.0 |

[0236] 在 SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围内, 能够获得比上述比较例 1-1 和 1-2 更良好的循环特性。特别是在 $x=1$ 时, 能够获得良好的循环特性。

[0237] (实施例 3-1~3-6)

[0238] 除了如表 3 所示地改变硅化合物颗粒的结晶性之外, 以与实施例 1-1 相同的条件制作二次电池, 并评价循环特性、初始效率。另外, 硅化合物颗粒中的硅结晶性能够利用生成硅化合物颗粒后的热处理条件来进行控制。

[0239] [表 3]

[0240] 正极 NCA, 碳材料的平均厚度 50nm, $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 化合物: 有, 534eV 以上且小于 535eV 的位置的峰: 有, $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 对充电的贡献: 有, 负极活性物质颗粒 $D_{50}=6.5\mu\text{m}$, SiO 比率 20 质量%, 有硅酸锂

| 表 3 | 半宽度 2θ (°) | $\text{Si}(111)$ 微晶尺寸 (nm) | 容量维持率成为 70% 以下时的循环数 | 初始效率 (%) |
|--------|-------------------|----------------------------|---------------------|----------|
| [0241] | 实施例 3-1 | 10.123 | 1.524 | 422 |
| | 实施例 1-1 | 2.593 | 3.29 | 411 |
| | 实施例 3-2 | 1.845 | 4.62 | 384 |
| | 实施例 3-3 | 1.755 | 4.86 | 348 |
| | 实施例 3-4 | 1.218 | 7.21 | 318 |
| | 实施例 3-5 | 1.025 | 8.55 | 245 |
| | 实施例 3-6 | 0.796 | 10.84 | 191 |

[0242] 特别是半宽度为 1.2° 以上且源自 $\text{Si}(111)$ 晶面的微晶尺寸为 7.5nm 以下的低结晶性材料获得了高容量维持率。其中, 在硅化合物是非晶质时, 获得了最良好的特性。

[0243] (实施例 4-1~4-5)

[0244] 除了改变负极活性物质颗粒(硅类负极活性物质颗粒)的中值粒径之外, 以与实施例 1-1 相同的条件制作二次电池, 并评价循环特性、初始效率。将结果示于表 4。

[0245] [表 4]

[0246] 正极 NCA, 碳材料的平均厚度 50nm, $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 化合物: 有, 534eV 以上且小于 535eV 的位置的峰: 有, $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 对充电的贡献: 有, SiO 比率 20 质量%, 有硅酸锂, $\text{Si}(111)$ 半宽度 2.593° , 微晶尺寸 3.29nm

[0247]

| 表 4 | 中值粒径 (μm) | 容量维持率 成为70%以下时的 循环数 | 初始 效率 (%) |
|---------|---------------------------|---------------------------|-----------------|
| 实施例 1-1 | 6.5 | 411 | 85.0 |
| 实施例 4-1 | 0.5 | 371 | 79.0 |
| 实施例 4-2 | 1 | 401 | 82.0 |
| 实施例 4-3 | 10 | 405 | 86.0 |
| 实施例 4-4 | 15 | 402 | 85.0 |
| 实施例 4-5 | 20 | 348 | 78.0 |

[0248] 若负极活性物质颗粒的中值粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上，则维持率提升。认为这是由于，负极活性物质颗粒的每单位质量的表面积不会过大，能够使引发副反应的面积变小。另一方面，若负极活性物质颗粒的中值粒径为 $15\mu\text{m}$ 以下，则在充电时颗粒不易碎裂，在充放电时不易生成由新生表面产生的固体电解质界面(SEI)，因此能够抑制可逆的Li的损失。此外，若负极活性物质颗粒的中值粒径为 $15\mu\text{m}$ 以下，则充电时的负极活性物质颗粒的膨胀量不会变大，因此能够防止由膨胀导致的负极活性物质层的物理性、电性破坏。

[0249] (实施例5-1～5-5)

[0250] 除了改变碳材料的厚度之外，以与实施例1-1相同的条件制作二次电池，并评价循环特性。将结果示于表5。

[0251] [表5]

[0252] 正极NCA, $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 化合物：有，负极活性物质颗粒 $D_{50}=6.5\mu\text{m}$ 534eV以上且小于535eV的位置的峰：有, $\text{Si}^{2+} \sim \text{Si}^{3+}$ 对充电的贡献：有, SiO比率20质量%，有硅酸锂, Si(111)半宽度 2.593° , 微晶尺寸 3.29nm

[0253]

| 表 5 | 碳覆盖层厚度 nm | 容量维持率 成为70%以下 时的 循环数 | 初始 效率 (%) |
|---------|-----------|-------------------------------|-----------------|
| 实施例 1-1 | 50 | 411 | 85.0 |
| 实施例 5-1 | 0 | 375 | 79.0 |
| 实施例 5-2 | 5 | 388 | 83.5 |
| 实施例 5-3 | 500 | 421 | 84.9 |
| 实施例 5-4 | 1000 | 418 | 85.0 |
| 实施例 5-5 | 5000 | 420 | 85.0 |

[0254] 由表5可知，比起未覆盖碳材料的实施例，覆盖碳材料时获得了更良好的容量维持率及初始效率。此外，由于碳材料的平均厚度为 5nm 以上时，导电性尤其得以提升，因此能够提升容量维持率及初始效率。另一方面，若碳材料的平均厚度为 5000nm 以下，则由于在电池设计方面，能够充分确保硅化合物颗粒的量，因此电池容量不会下降。

[0255] 另外，本发明并不被上述实施方式限定。上述实施方式为例示，任何与本发明的权利要求书所记载的技术构思具有实质相同的构成、发挥同样的作用效果的技术方案均包含于本发明的技术范围内。

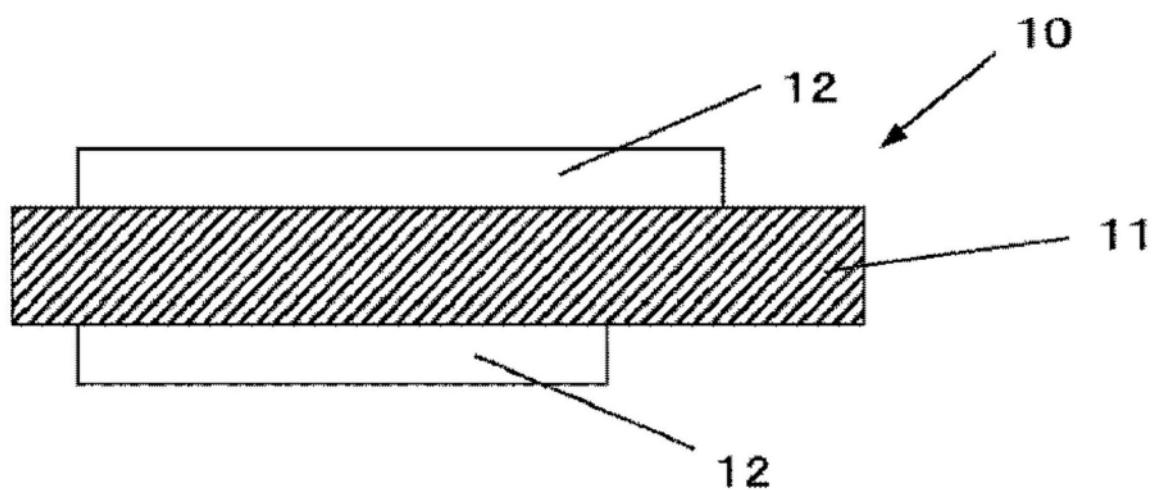


图1

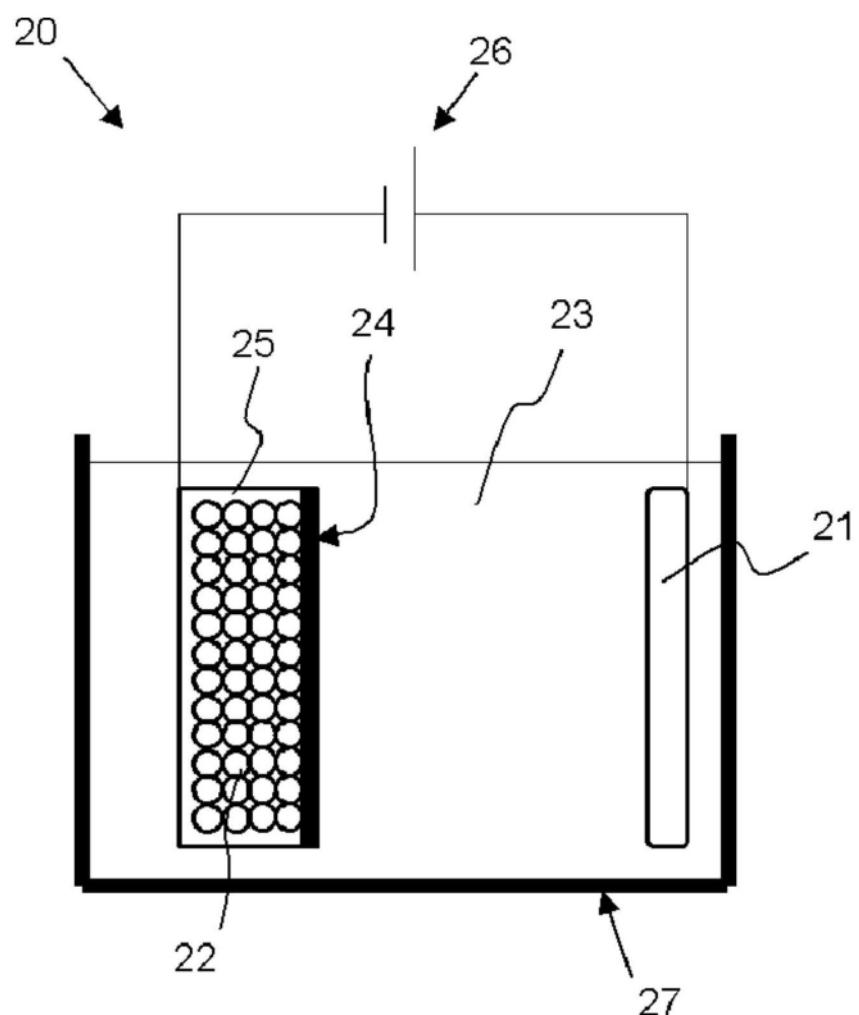


图2

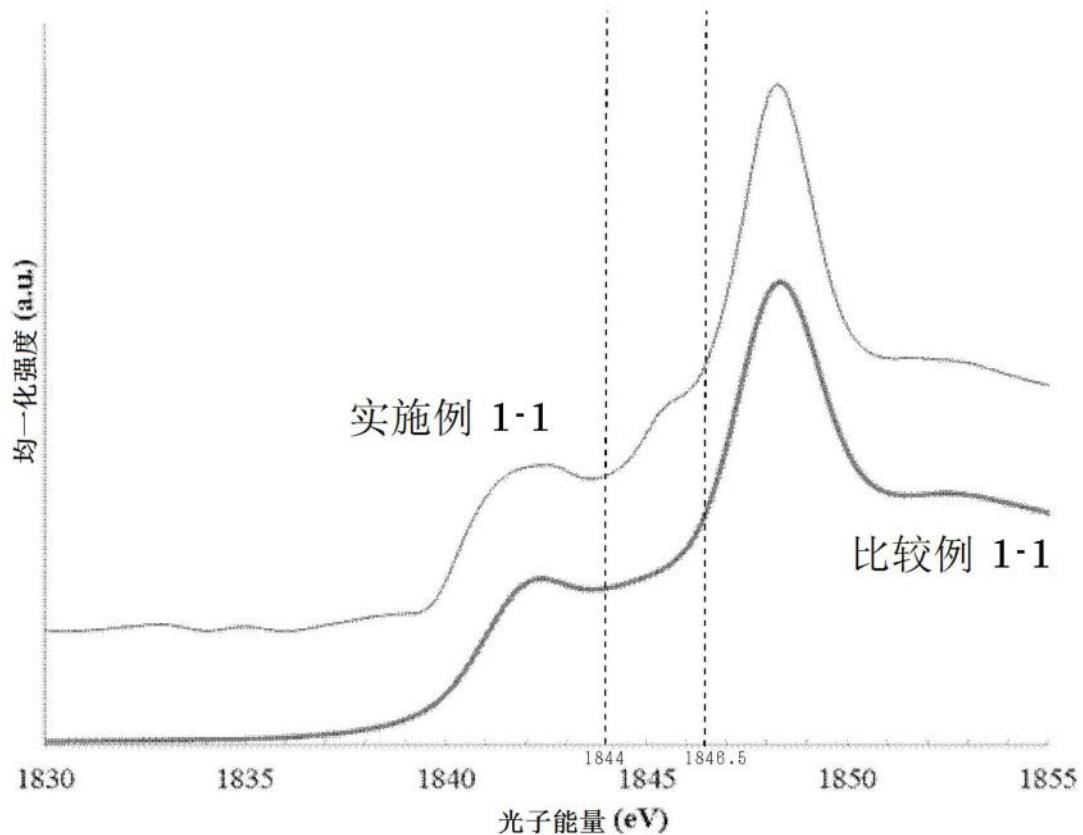


图3

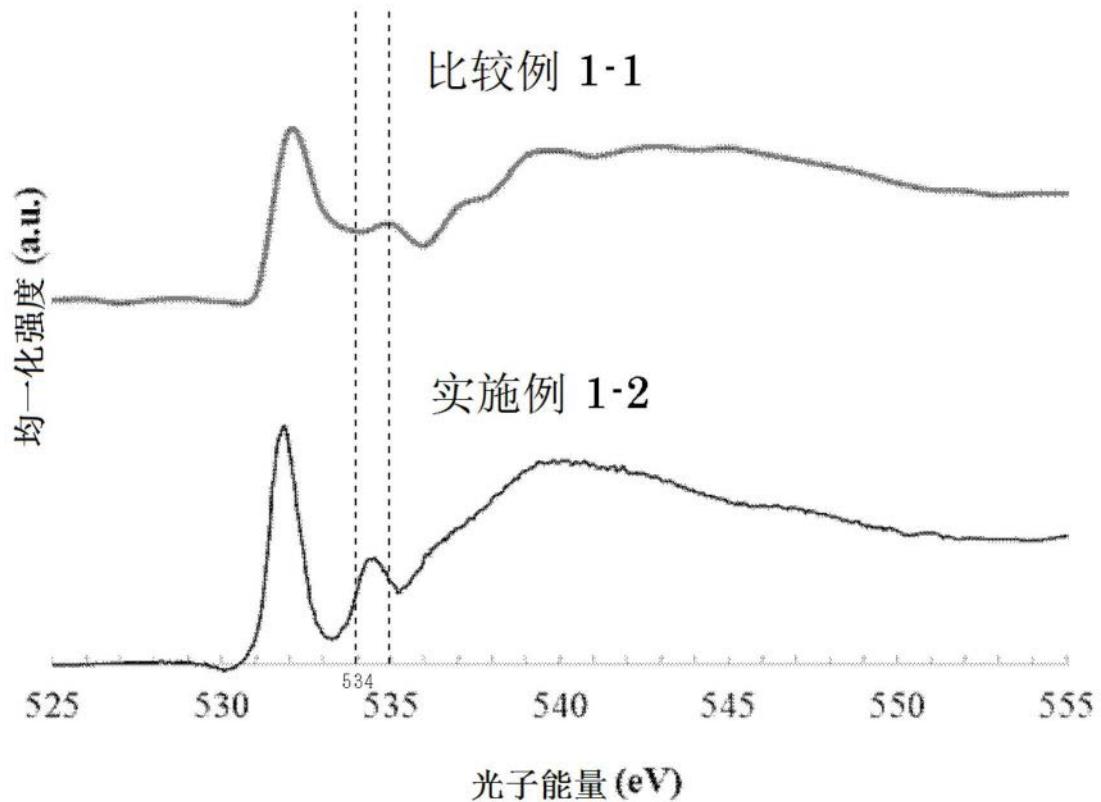


图4

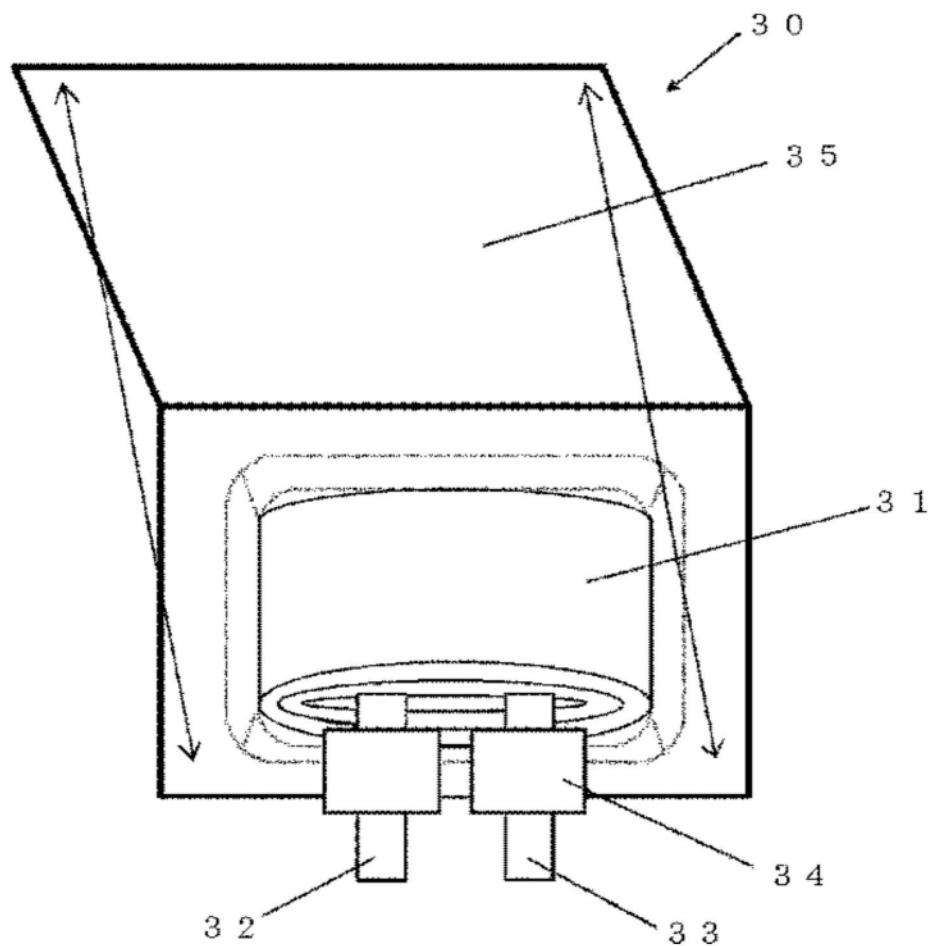


图5

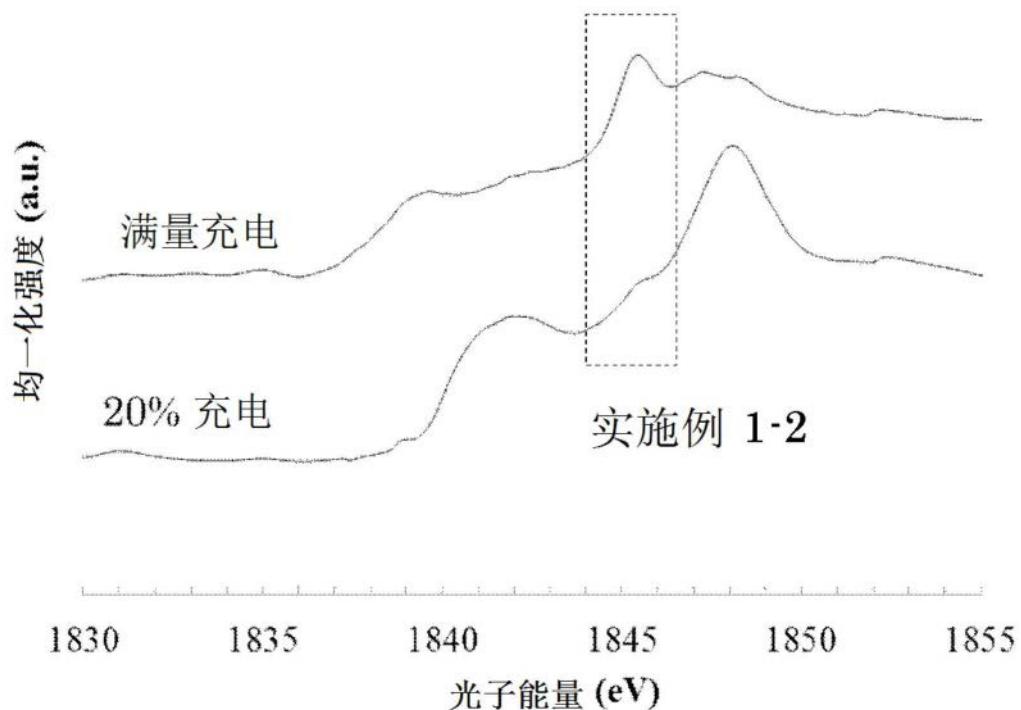


图6

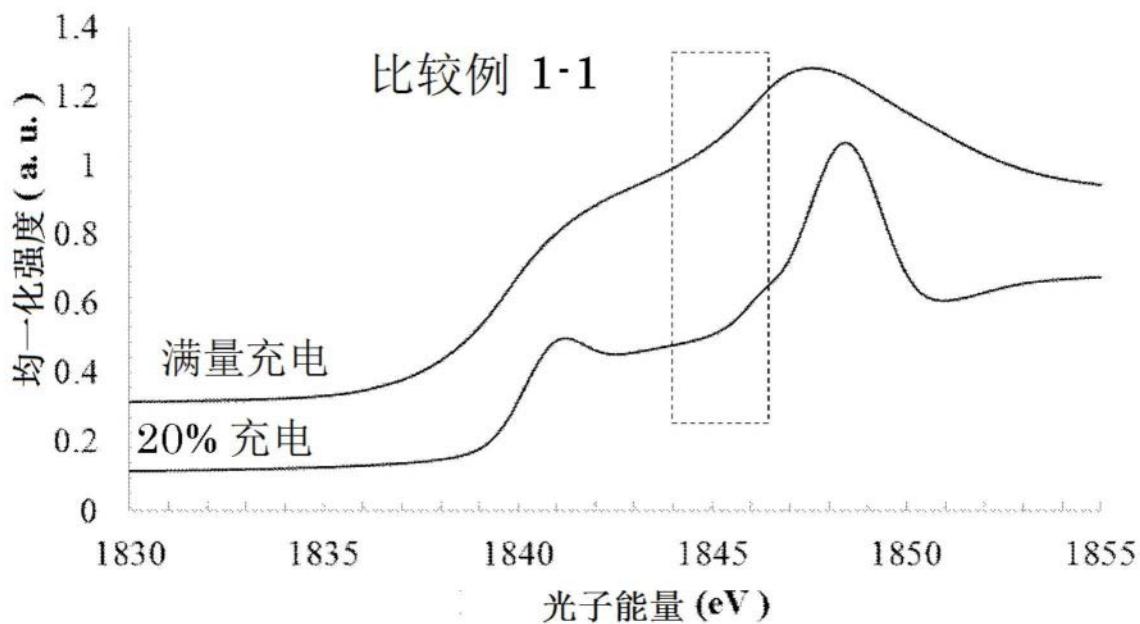


图7