



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117321797 A

(43) 申请公布日 2023. 12. 29

(21) 申请号 202280035380.5

(22) 申请日 2022.05.26

(30) 优先权数据

2021-089939 2021.05.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.11.15

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2022/021539 2022.05.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02022/250109 JA 2022.12.01

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本东京都

(72) 发明人 伊藤祐司 藤田雅人 利根川明央

栗田贵行 井上浩文

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 马妮楠 曾祯

(51) Int.Cl.

H01M 4/38 (2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54) 发明名称

复合体粒子、负极合剂层及锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明的一个实施方式为包含硅和碳的复合体粒子,具有以下特征。通过截面SEM-EDS对复合体粒子的截面直径及含硅率进行测定,在将具有所述截面直径的数平均值的1/2以下的截面直径的复合体粒子记为小粒径复合体粒子时,小粒径复合体粒子的数量在所测定的所述复合体粒子的数量中所占的比率为5%以上且50%以下,除小粒径复合体粒子以外的粒子的平均含硅率(质量%)与小粒径复合体粒子的平均含硅率(质量%)之比为0.90以下,就复合体粒子整体而言的含硅率为45质量%以上。

1. 一种复合体粒子, 其为包含硅和碳的复合体粒子,

通过截面SEM-EDS对所述复合体粒子的截面直径及含硅率进行测定, 在将具有所述截面直径的数平均值的1/2以下的截面直径的复合体粒子记为小粒径复合体粒子时,

小粒径复合体粒子的数量在所测定的所述复合体粒子的数量中所占的比率为5%以上且50%以下,

除小粒径复合体粒子以外的粒子的平均含硅率与小粒径复合体粒子的平均含硅率之比为0.90以下, 所述含硅率的单位为质量%,

就复合体粒子整体而言的含硅率为45质量%以上。

2. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 所述碳包含多孔质碳材料。

3. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 其细孔容积为 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

4. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 其含氧率与含硅率之比为0.001以上且0.300以下, 所述含氧率和含硅率的单位为质量%。

5. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 在拉曼光谱中, 在 $450 \sim 495\text{cm}^{-1}$ 之间存在峰。

6. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 在通过使用Cu-K α 射线的粉末XRD测定得到的XRD图案中, (SiC111面的峰高度)/(Si111面的峰高度)为0.010以下。

7. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 在通过SEM-EDS对所述小粒径复合体粒子进行了分析时, 检测到选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、W中的1种以上的元素。

8. 根据权利要求1所述的复合体粒子, 其包含5~50质量%的复合体粒子(S)和50~95质量%的复合体粒子(L),

所述复合体粒子(S)是使硅烷气体作用于 D_{V50} 为 $1.0 \sim 10.0\mu\text{m}$ 且细孔容积为 $0.8 \sim 2.2\text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(S)而向所述多孔质碳(S)的细孔内填充硅从而得到的,

所述复合体粒子(L)是使硅烷气体作用于 D_{V50} 大于所述多孔质碳(S)且细孔容积为 $0.2 \sim 0.8\text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(L)而向所述多孔质碳(L)的细孔内填充硅从而得到的,

其中, 将复合体粒子(S)与复合体粒子(L)的合计质量记为100质量%。

9. 一种负极合剂层, 其包含权利要求1~8中任一项所述的复合体粒子。

10. 一种锂离子二次电池, 其包含权利要求9所述的负极合剂层。

复合体粒子、负极合剂层及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明的一个实施方式涉及包含硅及碳的复合体粒子、包含该复合体粒子的负极合剂层及包含该负极合剂层的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 在智能手机、平板电脑等IT设备、吸尘器、电动工具、电动自行车、无人机、汽车所使用的锂离子二次电池中,兼具高容量及高输出功率的负极活性物质被认为是必需的。作为负极活性物质,具有比目前所使用的石墨(理论比容量:372mAh/g)更高的理论比容量的硅(理论比容量:4200mAh/g)受到关注。

[0003] 但是,硅(Si)的体积会随着电化学性的锂化/脱锂化而最大膨胀/收缩约3~4倍。已知由此会导致硅粒子破裂或者从电极剥离,因此使用了硅的锂离子二次电池的充放电循环特性(以下也称为循环特性。)非常低。因此,不是仅仅使用硅来替代石墨,目前正在积极地研究将硅制成作为负极材料整体而言减小了膨胀/收缩的程度的结构来使用。其中,大量尝试了与碳质材料的复合化。

[0004] 锂离子二次电池的重大特征之一是其体积能量密度高。为了获得这样的特征,正极、负极必须具有高电极密度、高容量。因此,构成其的负极材料、正极材料也需要粉体的压缩密度、比容量高。

[0005] 在本说明书中,所谓“电极密度”,是指电极合剂层的表观密度。另外,所谓“负极材料”,是指负极活性物质。“正极材料”的定义与负极材料同样,是指正极活性物质。另外,在本说明书中,有时将正极材料和/或负极材料称为“电极材料”。

[0006] 为了获得具有所希望的粉体物性、电化学特性的电极材料,广泛实施了如下操作:将不同种类的电极材料或者具有不同的粉体物性、电化学特性的电极材料混合。

[0007] 例如,根据日本特表2020-537324号公报(专利文献1),公开了一种负极,其包含比表面积(BET)为 $0.1 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ 的人造石墨、和选自具有比上述人造石墨大的比表面积的天石墨及软质碳中的1种以上物质作为负极活性物质。

[0008] 在日本特表2019-522872号公报(专利文献2)中,公开了一种金属离子电池用电极,其是具备与集电体接触的活性层的金属离子电池用电极,上述活性层包含具有 $0.5 \sim 40 \mu\text{m}$ 的范围内的 D_{50} 粒径及小于30%的粒子内孔隙率的多孔质粒子(i)、和 D_{50} 粒径在 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 的范围内的多个碳粒子(ii),所述多孔质粒子(i)是包含选自硅、由式 SiO_x (式中, $0 < x \leq 1.5$)表示的氧化硅、锗、锡、铝及它们的混合物中的电活性物质的多个多孔质粒子(i),所述多个碳粒子(ii)选自石墨、软质碳及硬质碳中的一者以上,上述活性层包含至少50重量%的上述碳粒子(ii),上述碳粒子(ii)的 D_{50} 粒径与上述多孔质粒子(i)的 D_{50} 粒径之比在 $1.5 \sim 30$ 的范围内。

[0009] 在美国专利10424786号(专利文献3)中,公开了一种微粒材料,其中,多孔质碳框架具有双峰或多峰细孔尺寸分布。

[0010] 现有技术文献

- [0011] 专利文献
[0012] 专利文献1:日本特表2020-537324号公报
[0013] 专利文献2:日本特表2019-522872号公报
[0014] 专利文献3:美国专利10424786号

发明内容

[0015] 发明所要解决的课题

[0016] 然而,专利文献1所公开的负极中,作为活性物质,仅包含石墨而不包含硅,因此,只能期待其容量为取决于石墨的程度。

[0017] 在专利文献2所公开的金属离子电池用电极中,仅控制包含电活性物质的多孔质粒子(i)与碳粒子(ii)的尺寸比,只能期待通过其优化而获得的电极密度、容量。

[0018] 专利文献3所公开的微粒材料主要着眼于速率特性的提高,未必能提高电极密度、比容量。

[0019] 另外,就这些材料而言,若增高硅的含有率,则在电池中,虽然初期的比容量高,但充放电时的膨胀/收缩大,因此认为电极的劣化剧烈、循环特性变差。

[0020] 本发明所要解决的课题是提供一种具有高压缩密度、高硅浓度及良好的循环特性的锂离子二次电池用负极材料。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 为了解决上述课题,本申请的发明人进行了深入研究,结果发现,通过在包含硅和碳的复合体粒子中使具有特定粒径的复合体粒子在整体中所占的比例及平均含硅率、以及就复合体粒子整体而言的含硅率为特定范围,能够充分地解决上述课题,从而完成了本发明。

[0023] 本发明的一个实施方式的构成例如下所述。

[0024] [1]一种复合体粒子,其为包含硅和碳的复合体粒子,

[0025] 通过截面SEM-EDS对所述复合体粒子的截面直径及含硅率进行测定,在将具有所述截面直径的数平均值的1/2以下的截面直径的复合体粒子记为小粒径复合体粒子时,

[0026] 所述小粒径复合体粒子的数量在所测定的所述复合体粒子的数量中所占的比率为5%以上且50%以下,

[0027] 除所述小粒径复合体粒子以外的复合体粒子的平均含硅率(质量%)相对于所述小粒径复合体粒子的平均含硅率(质量%)的比率为0.90以下,

[0028] 就复合体粒子整体而言的含硅率为45质量%以上。

[0029] [2]根据[1]所述的复合体粒子,所述碳包含多孔质碳材料。

[0030] [3]根据[1]或[2]所述的复合体粒子,其细孔容积为 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0031] [4]根据[1]~[3]中任一项所述的复合体粒子,其含氧率(质量%)与含硅率(质量%)之比为0.001以上且0.300以下。

[0032] [5]根据[1]~[4]中任一项所述的复合体粒子,在拉曼光谱中,在 $450\sim 495\text{cm}^{-1}$ 之间存在峰。

[0033] [6]根据[1]~[5]中任一项所述的复合体粒子,在通过使用Cu-K α 射线的粉末XRD测定得到的XRD图案中,(SiC111面的峰高度)/(Si111面的峰高度)为0.010以下。

[0034] [7]根据[1]~[6]中任一项所述的复合体粒子,在通过SEM-EDS对所述小粒径复合体粒子进行了分析时,检测到选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、W中的1种以上的元素。

[0035] [8]根据[1]~[7]中任一项所述的复合体粒子,其包含5~50质量%的复合体粒子(S)和50~95质量%的复合体粒子(L),

[0036] 所述复合体粒子(S)是使硅烷气体作用于 D_{V50} 为 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 且细孔容积为 $0.8 \sim 2.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(S)而向所述多孔质碳(S)的细孔内填充硅从而得到的,

[0037] 所述复合体粒子(L)是使硅烷气体作用于 D_{V50} 大于所述多孔质碳(S)且细孔容积为 $0.2 \sim 0.8 \text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(L)而向所述多孔质碳(L)的细孔内填充硅从而得到的(将复合体粒子(S)与复合体粒子(L)的合计质量记为100质量%)。

[0038] [9]一种负极合剂层,其包含[1]~[8]中任一项所述的复合体粒子。

[0039] [10]一种锂离子二次电池,其包含[9]所述的负极合剂层。

[0040] 发明效果

[0041] 本发明的一个实施方式的复合体粒子具有高压缩密度和高比容量,因此能够提供体积能量密度高并且循环特性良好的负极合剂层及锂离子二次电池。

具体实施方式

[0042] 以下,对本发明的具体实施方式进行说明。

[0043] (1)复合体粒子

[0044] 本发明的一个实施方式的复合体粒子(以下也称为“本复合体粒子”)为包含硅和碳的复合体粒子。上述碳没有特别限定,但优选包含多孔质碳材料。通过使碳包含多孔质碳材料,能够吸收由于硅随着锂化/脱锂化的膨胀/收缩导致的体积变化。硅更优选配置于多孔质碳材料的细孔内,但硅也可以存在于多孔质碳材料的粒子表面。

[0045] 本发明的一个实施方式的复合体粒子可利用通过截面SEM-EDS测定的截面直径和含硅率来控制。接着,记述截面SEM-EDS的测定方法的一个例子。

[0046] 首先,对从均匀状态采集的复合体粒子群进行截面SEM-EDS。例如可举出:将利用微量刮勺等从充分混合了的大量复合体粒子的粉末刮取一勺粉末载置于碳胶带,例如利用截面抛光仪等使截面露出,或者将充分混合了的粉末包埋于树脂中,对其进行研磨而生成截面。

[0047] 即使在上述复合体粒子与形状、组成明显不同的其他粒子混合存在的状态下,也能够通过上述SEM及EDS(SEM-EDS)将它们与复合体粒子区别开,因此能够调查复合体粒子的截面直径和含硅率。

[0048] 因此,即使上述复合体粒子处于作为锂离子二次电池的电极合剂层而存在这样的状态,也能够通过其截面的SEM-EDS来调查上述复合体粒子的截面直径和含硅率。但是,将在电极加压时破裂了的粒子从测定对象中排除。关于是否在电极加压时产生了破裂,可根据相邻的复合体粒子形状而容易地辨别。

[0049] 进行截面SEM-EDS测定的复合体粒子例如设定为随机选择的100个。在此,复合体粒子的截面SEM图像中的“截面直径”是通过复合体粒子的截面SEM观察得到的单个粒子的截面的直径,例如是利用ImageJ等图像分析软件由该粒子的截面积算出的等效圆直径。

[0050] 将所测定的各复合体粒子的截面直径的数平均值作为复合体粒子的平均截面直径。即,所谓平均截面直径,是将所得到的截面直径的值的合计除以所测定的复合体粒子的个数而得到的值。将具有该平均截面直径的1/2以下的截面直径的复合体粒子称为“小粒径复合体粒子”。另外,将除上述小粒径复合体粒子以外的复合体粒子称为“大粒径复合体粒子”。

[0051] 在本发明的一个实施方式中,小粒径复合体粒子的数量在所测定的上述复合体粒子的数量中所占的比率为5%以上。通过使上述比率为5%以上,具有小粒径复合体粒子程度的大小的复合体粒子能够高效地进入除小粒径复合体粒子以外的粒子的间隙,能够提高由本复合体粒子制成的粉体的压缩密度。从该观点考虑,上述比率优选为10%以上,更优选为20%以上。

[0052] 上述小粒径复合体粒子的数量在进行了测定的复合体粒子的整体数量中所占的比率为50%以下。通过使上述比率为50%以下,从而在本复合体粒子中,在具有小粒径复合体粒子程度的大小的粒子彼此之间产生的空隙少,因此能够提高上述粉体的压缩密度。从该观点考虑,上述比率优选为45%以下,更优选为35%以下。

[0053] 在通过EDS对复合体粒子中的含硅率进行分析时,对于进行了上述截面直径测定的复合体粒子的截面SEM图像,使用EDS对粒子的中心部的硅和碳进行分析,以质量%的单位算出这些元素所占的比例。将由进行了测定的各个复合体粒子得到的含硅率用粒子数取平均,并将所得到的数值(数平均值)作为该复合体粒子的平均含硅率。即,平均含硅率是将各个复合体粒子的含硅率的合计除以所测定的复合体粒子的个数而得到的值。

[0054] 将在上述方法中仅对小粒径复合体粒子进行数平均而得到的数值称为“小粒径复合体粒子的平均含硅率(x)”。另外,将仅对大粒径复合体粒子进行数平均而得到的数值称为“大粒径复合体粒子的平均含硅率(y)”。

[0055] 在本发明的一个实施方式的复合体粒子中,(y)/(x)的值为0.90以下。即,在本发明的一个实施方式的复合体粒子中,小粒径复合体粒子的含硅率比大粒径复合体粒子更高。这是利用了如下原理的要件:认为小粒径复合体粒子与大粒径复合体粒子相比更不易因膨胀/收缩而破裂。由此,与针对全部复合体粒子设定为相同的含硅率时相比,能够提高作为复合体粒子整体的含硅率,因此能够提高复合体粒子的比容量。(y)/(x)的值优选为0.85以下,更优选为0.80以下。

[0056] 本发明的一个实施方式的复合体粒子的含硅率为45质量%以上。通过使上述含硅率为45%质量以上,本复合体粒子能够具有充分高的比容量。从该观点考虑,上述含硅率优选为48质量%以上,更优选为50质量%以上。

[0057] 上述含硅率优选为85质量%以下。通过使上述含硅率为85质量%以下,可在电池中获得良好的循环特性。从该观点考虑,上述含硅率更优选为75质量%以下,进一步优选为65质量%以下。

[0058] 复合体粒子中的硅的含有率可以通过例如荧光X射线分析(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)等进行定量分析。有时将该含硅率特别称为“定量含硅率”。

[0059] 本发明的一个实施方式的复合体粒子的细孔容积优选为 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。通过使细孔容积为 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,从而比表面积变小,电解液的分解仅以可容许的程度发生,因此电池中初始库伦效率优异。另外,在复合体粒子的细孔内存在硅的情况下,通过使细孔容

积为 $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 以下,从而硅与空气中的氧、水分接触的机会减少,因此变得更不易被氧化。从该观点考虑,上述细孔容积更优选为 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 以下。

[0060] 细孔容积可通过利用已知方法对由氮吸附试验得到的吸附等温线进行分析而获得。详情后述。

[0061] 在本发明的一个实施方式的复合体粒子中,含氧率与含硅率之比优选为0.001以上。在此,含氧率及含硅率的单位为质量%。通过使上述比为0.001以上,从而硅的最表面被氧化被膜稳定化,因此电池中初始库伦效率优异。从该观点考虑,上述含氧率与含硅率之比更优选为0.002以上,进一步优选为0.005以上。

[0062] 在本发明的一个实施方式的复合体粒子中,含氧率与含硅率之比优选为0.300以下。若上述比为0.300以下,则由硅氧化物产生的不可逆容量小。从该观点考虑,上述含氧率与含硅率之比更优选为0.200以下,进一步优选为0.100以下。

[0063] 复合体粒子中的含氧率例如可以利用下述方式的氧分析装置来测定:在非活性气体中,在高温下将试样与碳一起加热,利用红外线检测器对所产生的 CO 、 CO_2 进行定量。硅的含有率可以通过上述XRF、ICP-AES来测定。

[0064] 就本发明的一个实施方式的复合体粒子而言,在拉曼光谱中,优选在 $450\sim 495\text{cm}^{-1}$ 的范围内存在峰。由于在该范围内存在峰,可认为复合体粒子包含非晶硅。就本发明的一个实施方式的复合体粒子而言,在拉曼光谱中,更优选在 $450\sim 495\text{cm}^{-1}$ 的范围内存在峰,并且在 $500\sim 530\text{cm}^{-1}$ 的范围内不存在峰。由于在 $500\sim 530\text{cm}^{-1}$ 的范围内不存在峰,可认为复合体粒子不包含结晶性硅。认为非晶硅在锂化时的膨胀/收缩与结晶性硅相比是各向同性的,因此能够得到对于机械性的劣化更有耐性的复合体粒子及电极合剂层。

[0065] 就本发明的一个实施方式的复合体粒子而言,在通过使用 $\text{Cu-K}\alpha$ 射线的粉末X射线衍射测定(粉末XRD测定)得到的XRD图中,(SiC的111面的峰高度)与(Si的111面的峰高度)之比优选为0.010以下。通过使上述比为0.010以下,从而复合体粒子的碳化硅(SiC)含量更低,因此比容量变高。从该观点考虑,上述比更优选为0.005以下,进一步优选为0.001以下,最优选为0.000。也将上述比表述为 $(I_{\text{SiC111}})/(I_{\text{Si111}})$ 。

[0066] 本发明的一个实施方式的复合体粒子可以在粒子表面具有涂层。作为具体的涂覆,可举出碳涂覆、无机氧化物涂覆、聚合物涂覆。作为碳涂覆的方法,可举出化学气相沉积法(CVD:Chemical Vapor Deposition)、物理气相沉积法(PVD:Physical Vapor Deposition)等。作为无机氧化物涂覆的方法,可举出CVD、PVD、原子层沉积法(ALD:Atomic Layer Deposition)、湿式法等。湿式法包括下述方法:使无机氧化物的前体(金属的羧酸盐、醇盐)溶解或分散于溶剂中,并使用所得液体涂覆复合体粒子,通过热处理等将溶剂除去。作为聚合物涂覆的种类,可举出使用聚合物溶液进行涂覆的方法、使用包含单体的聚合物前体进行涂覆并在温度、光等的作用下进行聚合物化的方法,也可以是它们的组合。

[0067] 无机氧化物优选为选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、W的氧化物及含Li氧化物中的1种以上的无机氧化物。

[0068] 涂层可以是单独的,也可以是多种的组合。

[0069] 为了避免复合体粒子的硅与碳反应而生成碳化硅,即使在涂覆时需要加热的情况下,也优选在低于 800°C 的温度下进行加热。

[0070] 需要说明的是,为了制造这样的复合体粒子,在后述的复合体粒子的制造方法中,

在制造了将硅填充于多孔质碳而得到的复合体粒子(S)、复合体粒子(L)(工序1、2)之后,需要对复合体粒子(S)、复合体粒子(L)、或复合体粒子(S)与复合体粒子(L)这两者进行上述处理。在对复合体粒子(S)与复合体粒子(L)这两者进行相同的涂覆的情况下,可以对复合体粒子(S)、复合体粒子(L)分别涂覆之后进行混合(工序3),也可以在混合(工序3)之后进行涂覆。

[0071] 作为涂层的效果,例如,如以下所示的那样,可举出复合体粒子中的硅的经时氧化的抑制、初始库伦效率的增大、循环特性的改善。

[0072] 在将复合体粒子暴露于空气、含氧气体气氛中时,随着时间的经过,硅逐渐发生氧化。由于在复合体粒子表面存在涂层,因此能够抑制空气、含氧气体向上述复合体粒子内部的侵入。

[0073] 另外,在锂离子电池内部,在复合体粒子内部最初插入了锂离子之后,如果在复合体粒子表面或者锂离子向复合体粒子的侵入口处形成电解液分解物被膜(SEI<固体电解质界面(Solid Electrolyte Interface)>被膜)则,存在不能从复合体粒子中的堵塞了的细孔脱离的锂离子,因此初始库伦效率降低。在第2次以后的锂离子插入时由于存在SEI被膜,因此被复合体粒子捕获的锂离子的比率大大降低。如上所述,在此,若在复合体粒子表面存在涂层,则可防止锂离子向容易被SEI被膜堵塞的细孔中的插入,由此使初始库伦效率增大。

[0074] 另外认为,若在锂离子电池中反复进行充放电,则复合体粒子中的硅与作为电解液的成分元素的氟反应,以氟化硅化合物的形式溶出。若硅溶出,则复合体粒子的比容量会降低。若在复合体粒子表面存在涂层,则可抑制含Si化合物的溶出,可抑制复合体粒子的比容量降低,还可抑制与电解液的副反应。另外,利用涂层使电阻降低,速率特性得以改善。

[0075] 在本复合体粒子中具有涂层的情况下,可以具有相同的涂层,但根据粒径的不同,涂层的有无、种类也可以不同。例如有以下的组合。

[0076] 方式(i),小粒径复合体粒子具有涂层,大粒径复合体粒子不具有涂层。

[0077] 方式(ii),小粒径复合体粒子不具有涂层,大粒径复合体粒子具有涂层。

[0078] 方式(iii),小粒径复合体粒子和大粒径复合体粒子具有涂层,但各自的涂层的种类不同。

[0079] 复合体粒子的表面涂层可以通过实施粒子表面的分析来进行分析。可举出例如,SEM-EDS、俄歇电子光谱法、显微红外光谱法、显微拉曼法等。由于对复合体粒子的表面进行分析,因此,分析装置的空间分辨率优选为复合体粒子的平均粒径的1/2以下。

[0080] 在本发明的一个实施方式的复合体粒子中,小粒径复合体粒子的硅含量高,因此优选小粒径复合体粒子具有涂层。

[0081] 涂层的厚度只要不损害电池性能即可,没有限制,但若过厚,则复合体粒子中的定量含硅率降低,因此优选较薄,优选为0.1~30nm。

[0082] 涂层的厚度可以通过透射型电子显微镜、截面SEM来进行测定。另外,也可以是根据通过复合体粒子的元素分析定量得到的来自涂层的元素的含有率、和由上述的通过SEM得到的复合体粒子的平均截面直径求出的球体等效表面积而算出的值。对计算方法进行详述。例如,在能够通过SEM-EDS在小粒径复合体粒子中确认到涂层时,小粒径复合体粒子的涂层厚度的计算通过以下方法实施。可以根据由小粒径复合体粒子的平均Si浓度、碳浓度、

氧浓度得到的小粒径复合体粒子的平均组成、和小粒径复合体粒子在复合体粒子中所占的比例,算出小粒径复合体粒子在复合体粒子内所占的质量浓度。可以根据通过复合体粒子的元素分析定量得到的来自涂层的元素的含量和其质量浓度,算出小粒径复合体粒子与涂覆成分的比率。也可以由复合体粒子内的小粒径复合体粒子的平均截面直径求出其球体等效表面积,根据小粒径复合体粒子的平均组成算出小粒径复合体粒子的平均质量。根据这些值以及先前算出的小粒径复合体粒子与涂覆成分的比率,算出存在于小粒径复合体粒子表面的来自涂层的元素的质量。若采用该值和先前求出的球体等效表面积、涂层种类的密度,则可以算出涂层的厚度。涂层种类的密度从文献值中适宜地选择使用。

[0083] 就本发明的一个实施方式的复合体粒子而言,在通过SEM-EDS对小粒径复合体粒子进行了分析时,优选检测到选自Al、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Y、Zr、Mo、Nb、La、Ce、Ta、W中的1种以上的元素。

[0084] 上述从小粒径复合体粒子中检测到上述元素是指,在上述小粒径复合体粒子的表面具有由这些元素的氧化物实现的包覆。通过在复合体粒子的表面存在由这些元素的1种以上的氧化物构成的涂层,能够提高循环特性。

[0085] (2) 复合体粒子的制造方法

[0086] 本发明的一个实施方式的复合体粒子的制造方法没有特别限制,可以举出例如包括以下工序的制造方法。

[0087] 工序1:使硅烷气体作用于 D_{V50} 为 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 且细孔容积为 $0.8 \sim 2.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(S),从而制造在上述多孔质碳(S)的细孔内填充有硅的复合体粒子(S)的工序。

[0088] 工序2:使硅烷气体作用于 D_{V50} 大于多孔质碳(S)且细孔容积为 $0.2 \sim 0.8 \text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(L),从而制造在细孔内填充有硅的复合体粒子(L)的工序。

[0089] 工序3:以复合体粒子(S)的比率为 $5 \sim 50$ 质量%的方式将复合体粒子(S)和复合体粒子(L)混合(将复合体粒子(S)与复合体粒子(L)的合计质量记为100质量%)的工序。

[0090] (工序1)

[0091] 所谓 D_{V50} ,是体积基准的累积粒度分布中的50%粒径。可使用采用了激光衍射法的粒度分布计来测定。

[0092] 在工序1中,使硅烷气体作用于 D_{V50} 为 $1.0 \sim 10.0 \mu\text{m}$ 、例如为 $1.0 \sim 4.0 \mu\text{m}$ 且细孔容积为 $0.8 \sim 2.2 \text{cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(S)。由此,可得到 D_{V50} 较小且含硅率较高的复合体粒子。例如,在管状炉内静置上述多孔质碳(S),在氩、氮气等非活性气氛下升温至 $350^\circ\text{C} \sim 450^\circ\text{C}$ 。通过设定为该范围的温度,能够仅有多孔质碳(S)的细孔内及表面析出硅。接着,将气体切换为包含硅烷(SiH_4)的反应气体。反应气体中的硅烷的浓度可以为100体积%,但例如也可以混合氮气、氩气而使用 $0.01 \sim 99.9$ 体积%的硅烷。反应时的压力可以为常压($101 \pm 10 \text{kPaA}$)。由此,硅烷气体吸附于多孔质碳(S)内的细孔,进一步进行热分解。由此,硅在多孔质碳(S)的细孔内析出。硅烷气体通过下式所示的反应而转化为硅和氢。

[0093] $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$

[0094] 因此,可以对废气中的组成进行分析并调查硅烷、氢气的浓度,由此获知反应的终点、即硅在多孔质碳(S)的细孔内填充至极限的时间点。此时,也可以于硅在多孔质碳(S)的细孔内完全填充之前停止硅烷气体,从而调制含硅率低的Si-C复合体。

[0095] 反应后,将气体由硅烷切换为非活性气体,作为后续工序,可以于在非活性气体气

氛下降温至100~50℃的时间点暴露于空气或氧气,从而在硅的表面生成氧化被膜。另外,作为其他的后续工序,也可以在硅烷气体的热分解之后将气体由硅烷切换为烃气体,利用CVD在复合体粒子的表面生成碳的被膜。这些后续工序可以单独进行,也可以并用。在并用的情况下,可以先进行任意工序。

[0096] 将由工序1得到的Si-C复合体称为“复合体粒子(S)”。

[0097] (工序2)

[0098] 在工序2中,使硅烷气体作用于 D_{V50} 大于多孔质碳(L)且细孔容积为 $0.2 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳。例如,在多孔质碳(S)的 D_{V50} 为 $4.0 \mu\text{m}$ 以下的情况下,使用 D_{V50} 大于 $4.0 \mu\text{m}$ 的多孔质碳(L)。

[0099] 由此,可得到 D_{V50} 较大且含硅率较低的复合体粒子。反应的条件与工序1相同,仅作为原料的多孔质碳不同。

[0100] 将由工序2得到的Si-C复合体称为“复合体粒子(L)”。

[0101] (工序3)

[0102] 其是通过将复合体粒子(S)和复合体粒子(L)以适当的比率混合而调制本发明涉及的复合体粒子的工序。在此,以成为整体的5~50质量%的方式添加复合体粒子(S),剩余为复合体粒子(L)。即,复合体粒子(S)在复合体粒子(S)与复合体粒子(L)的合计质量中所占的比率为5~50质量%,复合体粒子(L)的比率为50~95质量%。

[0103] 上述“小粒径复合体粒子”不限于全部仅由复合体粒子(S)构成的情况。另外,上述“大粒径复合体粒子”也不限于全部仅由复合体粒子(L)构成的情况。本发明的一个实施方式的上述构成例[1]所记载的复合体粒子中,为了制造具有所希望的小粒径复合体粒子的比率、平均截面直径、平均含硅率、(大粒径复合体粒子的平均含硅率(y))/(小粒径复合体粒子的平均含硅率(x))、以及通过对复合体粒子整体进行定量分析而得到的含硅率的复合体粒子,需要通过截面SEM-EDS对配合复合体粒子(S)及复合体粒子(L)而得到的复合体粒子进行分析,一边确认是否得到所希望的复合体粒子一边加以改善。

[0104] 需要说明的是,在此,例示了具有不同的 D_{V50} 和含硅率的2种复合体粒子的调制和混合,但也可以配合3种以上的复合体粒子。

[0105] 关于 D_{V50} 为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 且细孔容积为 $0.8 \sim 2.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(S)、以及 D_{V50} 大于多孔质碳(S)且细孔容积为 $0.2 \sim 0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$ 的多孔质碳(L),可以购入并使用市售的活性炭、碳分子筛,也可以通过合成酚醛树脂、三聚氰胺树脂等聚合物并进行热分解、活化从而合成。关于 D_{V50} ,可以针对购入的多孔质碳,或者针对多孔质碳的制造工序的前后的物质或中途的物质,适宜地进行粉碎及过筛、气流分级等从而调整 D_{V50} 。

[0106] 上述之中,复合体粒子(S)及复合体粒子(L)的 D_{V50} 的边界值是任意的,也可以设定为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 之间的任意值、例如 $4 \mu\text{m}$ 。例如,可以使复合体粒子(S)的 D_{V50} 为 $4 \mu\text{m}$ 以下,并使复合体粒子(L)的 D_{V50} 大于 $4 \mu\text{m}$,也可以使复合体粒子(S)的 D_{V50} 为 $10 \mu\text{m}$ 以下,并使复合体粒子(L)的 D_{V50} 大于 $10 \mu\text{m}$ 。

[0107] (3) 锂离子二次电池用负极材料

[0108] 本发明的一个实施方式的复合体粒子可以广泛地用作金属离子二次电池用的电极材料,可以特别适合用作锂离子二次电池用的负极材料。复合体粒子可以单独使用,也可以出于例如调整电池容量的目的、以及出于吸收由复合体粒子的膨胀/收缩导致的体积变

化的目的,而一同使用其他负极材料。作为其他负极材料,可以使用锂离子二次电池中通常所用的负极材料。在使用其他负极材料的情况下,通常将复合体粒子和其他负极材料混合而使用。

[0109] 作为其他负极材料,可举出例如石墨、硬碳、软碳、钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)、硅、锡等合金系活性物质及其复合材料等。这些负极材料通常使用粒子状的材料。作为除复合体粒子以外的负极材料,可以使用一种,也可以使用两种以上。其中,特别优选使用石墨、硬碳。从调整容量的方面、减小负极合剂层整体的体积变化的方面考虑,本发明的负极材料包含复合体粒子及石墨粒子的方式为优选方式之一。在使用多种材料作为负极材料的情况下,可以在预先混合之后使用,也可以在调制后述的负极合剂形成用的浆料时依次添加。

[0110] 作为用于将复合体粒子与其他材料混合的装置,可以使用市售的混合机、搅拌机。作为具体例,可以举出研钵、螺条式混合机、V型混合机、W型混合机、单桨搅拌机、诺塔混合器等混合机。

[0111] (4) 负极合剂层

[0112] 本发明的一个实施方式的负极合剂层包含上述负极材料。即,本发明的一个实施方式的负极合剂层包含本复合体粒子。本发明的一个实施方式的负极合剂层可以用作锂离子二次电池用的负极合剂层。负极合剂层通常由负极材料、粘结剂、作为任意成分的导电助剂构成。

[0113] 负极合剂层的制造方法例如可以采用如下所示的已知方法。使用负极材料、粘结剂、作为任意成分的导电助剂及溶剂,调制负极合剂层形成用的浆料。将浆料涂敷于铜箔等集电体,使其干燥。进一步对其进行真空干燥而将溶剂除去。有时将所得到的制品称为负极片。负极片由负极合剂层和集电体构成。将负极片裁切或冲裁成必要的形状及大小后,进行加压从而提高电极合剂层的密度(有时称为电极密度)。若提高电极密度,则电池的能量密度提高。电极密度根据电极合剂层的成分而不同,为 $1.1 \sim 1.9\text{g}/\text{cm}^3$ 。加压方法没有特别限定,只要能够加工成所希望的电极密度即可,可举出单轴加压、辊压等。在此,例示了在形状加工之后进行加压的工序,但也可以在加压后进行形状加工。在本发明中,将该状态的物品称为负极。负极也包括进一步根据需要在集电体上安装了集电极耳的状态的负极。

[0114] 作为粘结剂,只要是锂离子二次电池的负极合剂层中通常使用的粘结剂即可,可以自由地选择并使用。可举出例如,聚乙烯、聚丙烯、乙烯丙烯三元共聚物、丁二烯橡胶、苯乙烯丁二烯橡胶、丁基橡胶、丙烯酸橡胶、聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚环氧乙烷、聚表氯醇、聚磷腈、聚丙烯腈、羧甲基纤维素及其盐、聚丙烯酸、聚丙烯酰胺等。粘结剂可以单独使用一种,也可以使用两种以上。相对于100质量份负极材料,粘结剂的量优选为0.5~30质量份。

[0115] 导电助剂只要发挥对电极赋予导电性及尺寸稳定性(吸收复合体粒子在锂的插入/脱离时的体积变化的作用)的作用即可,没有特别限定。可举出例如,碳纳米管、碳纳米纤维、气相沉积法碳纤维(例如,“VGCF(注册商标)-H”昭和电工株式会社制)、导电性炭黑(例如,“デンカブラック(注册商标)”デンカ株式会社制、“SUPER C65”イメリス・グラファイト&カーボン社制、“SUPER C45”イメリス・グラファイト&カーボン社制)、导电性石墨(例如,“KS6L”イメリス・グラファイト&カーボン社制、“SFG6L”イメリス・グラファイト&カーボン社制)等。另外,也可以使用2种以上的上述导电助剂。

[0116] 优选包含碳纳米管、碳纳米纤维、气相法碳纤维,这些导电助剂的纤维长度优选为

复合体粒子的 D_{v50} 的1/2以上。若为该纤维长度,则这些导电助剂在包含复合体粒子的负极活性物质之间桥联,能够提高循环特性。若使用纤维直径为15nm以下的单壁型、多壁型的碳纳米管、碳纳米纤维,则与使用比其更粗的材料的情况相比,在等量的添加量下桥联的数量进一步增加。另外,从更柔软从而提高电极密度的观点考虑也是更优选的。

[0117] 相对于100质量份负极材料,导电助剂的量优选为1~30质量份。

[0118] 作为调制电极涂敷用浆料时的溶剂,没有特别限制,可举出N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、异丙醇、水等。在使用水作为溶剂的粘结剂的情况下,也优选并用增稠剂。溶剂的量以浆料成为容易涂敷于集电体的粘度的方式调整。

[0119] (5) 锂离子二次电池

[0120] 本发明涉及的锂离子二次电池包含上述负极合剂层。上述锂离子二次电池通常包含由上述负极合剂层及集电体构成的负极、由正极合剂层及集电体构成的正极、存在于其间的非水系电解液及非水系聚合物电解质中的至少一者、以及隔膜和容纳它们的电池外壳。上述锂离子二次电池只要包含上述负极合剂层即可,作为除此以外的构成,包括以往已知的构成,可以没有特别限制地采用。

[0121] 正极合剂层通常由正极材料、导电助剂、粘结剂构成。上述锂离子二次电池中的正极可以采用通常的锂离子二次电池中的一般构成。

[0122] 作为正极材料,只要是能反复进行电化学性的锂插入/脱离、并且这些反应的氧化还原电位与负极反应的氧化还原电位相比充分高的材料即可,没有特别限制。可以适合使用例如 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 、被碳包覆的 LiFePO_4 、以及它们的混合物。

[0123] 作为导电助剂、粘结剂、浆料调制用溶剂,可以使用在负极项中举出的物质。作为集电体,适合使用铝箔。

[0124] 锂离子电池中所用的非水系电解液及非水系聚合物电解质可以使用在锂离子二次电池中已知的物质。作为非水系电解液,使用例如将 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiSO_3CF_3 、 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 等锂盐溶解于以下的溶剂、聚合物中而得到的电解液。作为溶剂,可举出碳酸亚乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、乙腈、丙腈、二甲氧基乙烷、四氢呋喃、 γ -丁内酯等非水系溶剂。

[0125] 作为非水系聚合物电解质,可举出例如,含有聚环氧乙烷、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯等的凝胶状的聚合物电解质;含有具有氧亚乙基键的聚合物等的固体状的聚合物电解质。

[0126] 另外,在上述非水系电解液中,可以少量地添加通常的锂离子电池的电解液中所使用的添加剂。作为该物质,可举出例如,碳酸亚乙烯酯(VC)、联苯、丙磺酸内酯(PS)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、亚乙基磺酸内酯(ethylene sulfone, ES)等。可优选举出VC及FEC。作为添加量,相对于上述非水系电解液100质量%,优选为0.01~20质量%。

[0127] 作为隔膜,可以从可在通常的锂离子二次电池中使用的物品中以也包括其组合的方式自由地选择,可举出聚乙烯或聚丙烯制的微多孔膜等。另外,也可以使用在这样的隔膜中掺混 SiO_2 、 Al_2O_3 等粒子作为填料而得到的隔膜、使 SiO_2 、 Al_2O_3 等粒子附着于表面而得到的隔膜。

[0128] 作为电池外壳,只要能够容纳正极和负极、以及隔膜和电解液即可,没有特别限

制。除了通常市售的电池组、18650型的圆筒型电池、纽扣型电池等已在业界被标准化的制品之外,还有利用铝包装材料进行了包装的形态的制品等,可以自由地设计并使用。

[0129] 各电极可以在进行了层叠之后进行包装而使用。另外,可以将单电池串联连接,以蓄电池、模块的形式使用。

[0130] 本发明涉及的锂离子二次电池可以用于智能手机、平板电脑、便携式信息终端等电子设备的电源;电动工具、吸尘器、电动自行车、无人机、电动汽车等电动机的电源;通过燃料电池、太阳能发电、风力发电等得到的电力的储存等。

[0131] 实施例

[0132] 以下,利用实施例对本发明的一个实施方式进行具体说明。需要说明的是,下述实施例不对本发明进行限定。

[0133] 实施例及比较例的复合体粒子的评价方法、电池的制作方法、电池的特性的测定方法及各例中使用的原料如下所述。

[0134] <1>多孔质碳、复合体粒子的评价

[0135] (D_{v50} ,粒度分布测定)

[0136] 作为激光衍射式粒度分布测定装置,使用株式会社セイシン企业制LMS-2000e,将5mg的样品装入容器中,加入包含0.04质量%的表面活性剂的水10g,进行5分钟超声波处理后进行测定,求出多孔质碳及复合体粒子的体积基准累积粒度分布中的50%粒径(D_{v50})。

[0137] (细孔容积,氮吸附试验)

[0138] 在下述的条件下进行氮吸附试验,求出细孔容积。

[0139] 在样品单元(9mm×135mm)中,以样品的合计表面积为2~60m²的方式装入样品,在300℃、真空条件下进行1小时干燥后,测定样品重量,利用以下的方法进行了测定。

[0140] • 装置:カンタククローム・インスツルメンツ(Quantachrome)社制NOVA4200e(注册商标)

[0141] • 测定气体:氮气

[0142] • 测定范围的相对压力的设定值:0.005~0.995

[0143] 根据相对压力0.99前后2个点的吸附等温线数据,通过直线拟合算出相对压力0.99下的吸附量,求出细孔容积。此时,设定液氮密度为0.808g/cm³、氮气的标准状态的1mol的体积为22.4133L、氮原子量为14.0067而进行了计算。

[0144] (复合体粒子的截面直径/平均含硅率,截面SEM-EDS)

[0145] 利用小型刮勺从充分掺混了的复合体粒子的粉末采样,将样品担载于碳胶带上,在观察粒子的情况下,直接实施了观察。在观察截面的情况下,对使用日本电子株式会社制クロスセクションポリッシャ(注册商标)进行截面加工而得到的制品进行了观察。利用以下的方法进行了观察及测定。

[0146] SEM:扫描型电子显微镜装置:Regulus(注册商标)8220(株式会社日立ハイテク制)

[0147] EDS:XFlash(注册商标)5060FlatQUAD(ブルカー株式会社制)

[0148] 加速电压:1~20kV

[0149] 观察倍率:500~5,000倍(依据粒子的大小而适宜地选择)

[0150] (粒径)

[0151] 根据截面SEM图像进行长度测量从而求出粒径。在球形粒子的情况下,将最大直径作为粒径。在球形以外的粒子的情况下,由截面积算出等效圆直径,作为粒径。

[0152] 截面积的计算通过图像分析软件(ImageJ)来进行。关于截面直径的测定方法、向小粒径复合体粒子、大粒径复合体粒子的分类方法,如具体实施方式项中记载的那样。

[0153] (通过EDS得到的Si、C(碳)的含有率)

[0154] 使用EDS(XFlash(注册商标)5060FlatQUAD),以5kV的加速电压对截面样品各粒子的中心部的Si及C进行分析,由它们所占的比例分别算出含Si率(质量%)、含C率(质量%)。关于平均含硅(Si)率的确定方法,如具体实施方式项中记载的那样。

[0155] (金属成分)

[0156] 使用EDS(XFlash(注册商标)6-60,ブルカー株式会社制),以20kV的加速电压进行了粒子样品的表面的金属成分的分析。

[0157] (就复合体粒子整体而言的含硅率,XRF)

[0158] 在样品杯中填充样品,利用以下的方法进行测定,采用基本参数法(FP法),以质量%算出含硅率(Si元素的含有率)。

[0159] • 荧光X射线装置:Rigaku制NEX CG

[0160] • 管电压:50kV

[0161] • 管电流:1.00mA

[0162] • 样品杯:Φ3212mL CH1530

[0163] • 样品重量:2~4g

[0164] • 样品高度:5~18mm

[0165] 需要说明的是,FP法利用装置所附带的分析软件来实施。

[0166] (含氧率)

[0167] 在镍胶囊中称量样品约20mg,利用以下的方法进行了含氧率的测定。

[0168] • 装置:株式会社堀场制作所社制氧/氮分析装置EMGA-920

[0169] • 载气:氩气

[0170] (拉曼光谱分析)

[0171] 使用小型刮勺将样品装载于载玻片上,以基底的载玻片不露出的方式均匀地摊开。使将样品摊开的范围比后述的测定范围大。这是为了使测定范围内仅铺满复合体粒子。利用以下的方法对该样品进行了测定。

[0172] • 显微拉曼光谱测定装置:株式会社堀场制作所制LabRAM HR Evolution

[0173] • 激发波长:532nm

[0174] • 曝光时间:10秒

[0175] • 累积次数:2次

[0176] • 衍射光栅:300条/mm(600nm)

[0177] • 测定范围:纵60μm×横60μm

[0178] • 点数:以纵向进给12.0μm、横向进给15.0μm的方式实施30个点的测定,取得将它们平均化了的光谱,对拉曼光谱中的450~495cm⁻¹的Si峰进行观察,记录了峰的值。

[0179] ($I_{\text{SiCl11}}/I_{\text{Si111}}$,粉末XRD测定)

[0180] 将样品填充于玻璃制试样板(窗部纵×横:18mm×20mm,深度:0.2mm)中,利用以下

的方法进行了粉末XRD测定。

[0181] XRD装置:株式会社リガク制SmartLab(注册商标)

[0182] X射线源:Cu-K α 射线

[0183] K β 射线去除方法:Ni滤波器

[0184] X射线输出功率:45kV, 200mA

[0185] 测定范围:10.0~80.0°

[0186] 扫描速度:10.0°/min

[0187] 针对所得到的XRD图案,使用分析软件(PDXL2,株式会社リガク制),进行背景去除、K α 2成分的去除,进行平滑处理后,进行峰形拟合,求出峰位置、高度(强度)和半值宽度。

[0188] 根据峰的分析结果算出(SiC的111面的峰高度)/(Si的111面的峰高度)。需要说明的是,Si的111面采用了 $2\theta=28^\circ$ 附近的衍射峰。SiC的111面采用了 $2\theta=35^\circ$ 附近的衍射峰。

[0189] (粉体的压缩密度)

[0190] 装置:テンシロン万能材料试验机(株式会社エー・アンド・デイ制)

[0191] 称量复合体粒子约0.3g,装入直径为7mm的冲模中,将上盖装上,使用上述装置施加196MPa的压力而进行了成型。由复合体粒子重量、位移量及冲模形状计算出压缩密度。需要说明的是,预先在冲模中未填充复合体试样的状态下,在相同条件下进行加压,测定位移量,将其作为冲模本身的变形,对粉体在压缩试验时的位移量进行了校正。

[0192] <2>试验用电池

[0193] (负极材料的调制)

[0194] 以负极材料总量中的含硅率为5.7质量%的方式将复合体粒子和石墨粒子混合,得到负极材料。作为石墨粒子,使用了 D_{V50} 为14 μm 、初始放电比容量为360mAh/g、初始库伦效率为92%的人造石墨。

[0195] [2-1] 负极片的制作

[0196] 作为粘结剂,使用了苯乙烯丁二烯橡胶(SBR)及羧甲基纤维素(CMC)。具体而言,使用了固体成分为40质量%的分散有SBR微粒的SBR水分散液、以及将CMC粉末溶解而得到的2质量%的CMC水溶液。

[0197] 作为混合导电助剂,将炭黑(SUPER C 45, イメリス・グラファイト&カーボン社制)及气相法碳纤维(VGCF(注册商标)-H,昭和电工株式会社制)以3:2的质量比混合而调制成为混合导电助剂。

[0198] 以后述的实施例及比较例中制造的负极材料(复合体粒子与人造石墨的混合物)为90质量份、混合导电助剂为5质量份、CMC固体成分为2.5质量份、SBR固体成分为2.5质量份的方式,将负极材料、混合导电助剂、CMC水溶液和SBR水分散液混合,向其中适量地加入用于调整粘度的水,利用自转/公转搅拌机(株式会社シンキー制)进行混炼,得到负极合剂层形成用浆料。浆料浓度为45~55质量%。

[0199] 使用间隙为150 μm 的刮刀,将上述的负极合剂层形成用浆料均匀地涂布至作为集电箔的厚20 μm 的铜箔上,利用加热板进行干燥后,在70℃下进行12小时真空干燥,在集电箔上形成了负极合剂层。将其称为负极片(由负极合剂层和集电箔构成的片)。

[0200] [2-2] 纽扣电池(锂对电极单元)的制作

[0201] 由负极片冲裁成16mm ϕ ,利用单轴加压机进行加压成型,以负极合剂层密度为

1.4g/cm³的方式进行调整,得到负极。

[0202] 负极的电极密度(负极密度)如下所述地计算。测定了由上述方法得到的负极的质量和厚度。将其减去预先另行测得的冲裁成16mm φ的集电体箔的质量和厚度,求出负极合剂层的质量和厚度,由其值计算出电极密度(负极密度)。

[0203] 在聚丙烯制的绝缘密封垫(内径为约18mm)内,利用上述的负极和冲裁成17.5mm φ的1.7mm厚的金属锂箔夹住浸渗有电解液的隔膜(聚丙烯制微孔膜),进行了层叠。此时,按照负极合剂层的面以夹持隔膜的方式与金属锂箔对置的方式进行了层叠。将其设置于2320纽扣型电池中,利用敛缝机进行密封,制成试验用电池(锂对电极单元)。

[0204] 需要说明的是,锂对电极单元中的电解液是如下液体:在将碳酸亚乙酯、碳酸甲乙酯及碳酸二乙酯以体积比为3:5:2的比例混合而得到的溶剂100质量份中,混合1质量份的碳酸亚乙烯酯(VC)、10质量份的氟代碳酸亚乙酯(FEC),进一步以成为1mol/L的浓度的方式向其中溶解电解质六氟磷酸锂(LiPF₆)而得到的液体。

[0205] [2-3]初始充电比容量、初始放电比容量

[0206] 使用锂对电极单元进行了试验。从OCV(开路电压:Open Circuit Voltage)至0.005V,以相当于0.1C的电流值进行了恒电流(Constant Current:CC)充电。在达到0.005V的时间点切换为恒电压(Constant Voltage:CV)充电。关于截止条件,设定为电流值衰减至相当于0.005C的电流值的时间点。将此时的比容量作为初始充电比容量。接下来,设定上限电压为1.5V,以相当于0.1C的电流值进行了恒电流放电。将此时的比容量作为初始放电比容量。

[0207] 试验是在设定为25℃的恒温槽内进行的。此时,所谓比容量,是将容量除以负极活性物质的质量而得到的值。另外,在本试验中,所谓“相当于1C的电流值”,是能够将负极的容量经1小时完成放电的电流的大小,所述负极的容量可由负极中所含的负极活性物质的Si和碳(包括石墨)的质量以及理论比容量(分别为4200mAh/g和372mAh/g)估算。

[0208] [2-4]初始库伦效率

[0209] 将以百分率表示初始放电比容量除以初始充电比容量而得到的值的数值、即(初始放电比容量)/(初始充电比容量)×100作为初始库伦效率(%)。

[0210] <3>三极层压型半电池

[0211] [3-1]三极层压型半电池的制作

[0212] 针对[2-1]中得到的负极片,使用辊压机以负极合剂层密度为1.3~1.6g/cm³的方式进行调整,以负极合剂层涂布部的面积为4.0cm²(2.0cm×2.0cm)、负极合剂层未涂布部(极耳部)为0.5cm²(1.0cm×0.5cm)的方式进行冲裁,制成工作电极(工作电极用负极片)。

[0213] 对Li卷进行剪切,得到面积为7.5cm²(3.0cm×2.5cm)的对电极用Li片、和面积为3.75cm²(1.5cm×2.5cm)的参比电极用Li片。准备对电极、参比电极用的5mm宽的Ni极耳,以与其前端5mm的部分重叠的方式安装5mm×20mm的Ni网。此时,使Ni极耳的5mm宽度与Ni网的5mm宽度对齐而进行了安装。在上述工作电极用负极片的Cu箔极耳部也安装了工作电极用的Ni极耳。对电极用Ni极耳前端的Ni网以与对电极用Li片的3.0cm的边垂直的方式贴附在Li片的角部。参比电极用Ni极耳前端的Ni网以与参比电极用Li片的1.5cm的边垂直的方式贴附在Li片的1.5cm的边的中央。将聚丙烯制膜微多孔膜夹入工作电极与对电极之间,参比电极以不会短路的方式经由工作电极的附近并且经由聚丙烯制膜微多孔膜而进行了液接。

在该状态下,利用2张长方形的铝层压包装材料,以使全部Ni极耳的前端向外部突出的状态夹持,对3条边进行了热熔接。然后,从开口部注入电解液。然后,通过热熔接将开口部密封,制成评价用的三极层压型半电池。

[0214] 电解液使用了与上述的[2-2]中所用的电解液相同的电解液。

[0215] [3-2]C率的确定

[0216] 根据[2-3]中算出的初始放电比容量和负极上的活性物质量,算出各个电池的C率。

[0217] [3-3]使用了三极层压型半电池的充放电循环试验

[0218] 将[3-1]中得到的三极层压型半电池设置于充放电装置中,在以下的条件下进行了6个循环的老化。老化之中的第1个循环中,从静止电位(rest potential)至0.005Vvs.Li/Li⁺,进行了0.05C的恒电流(CC)充电。放电是以0.05C的恒电流(CC)进行至1.5Vvs.Li/Li⁺。老化之中的第2~6个循环中,以0.2C的恒电流(CC)充电至0.005Vvs.Li/Li⁺,在达到0.005Vvs.Li/Li⁺的时间点切换为恒电压(CV)充电,设定截止电流为0.025C而进行了充电。放电是以0.2C的恒电流(CC)进行至1.5V vs.Li/Li⁺。

[0219] 进行了上述老化后,利用以下的方法进行了充放电循环试验。

[0220] 充电是以1C的恒电流(CC)进行至0.005Vvs.Li/Li⁺后,切换为恒电压(CV)充电,设定截止电流为0.025C而进行的。放电是以1C的恒电流(CC)进行至1.5Vvs.Li/Li⁺。

[0221] 将该充放电操作作为1个循环并进行20个循环,在第21个循环中进行了将上述充放电的速率调换为0.1C的低速率试验。将1C下的试验开始后第50个循环的放电容量作为第50个循环的脱Li容量。

[0222] 利用下式定义并计算出第50个循环的放电(脱Li)容量维持率。

[0223] 第50个循环放电(脱Li)容量维持率(%)

[0224]
$$= \{ (1C \text{ 试验开始后第50个循环的脱Li容量}) / (1C \text{ 试验开始后第1个循环的脱Li容量}) \} \times 100$$

[0225] (多孔质碳)

[0226] 作为多孔质碳,使用了以下的多孔质碳。

[0227] 多孔质碳S1 ($D_{V50}=1.6\mu\text{m}$, 细孔容积=1.10cm³/g)

[0228] 多孔质碳S2 ($D_{V50}=4.4\mu\text{m}$, 细孔容积=1.10cm³/g)

[0229] 多孔质碳L1 ($D_{V50}=19.8\mu\text{m}$, 细孔容积=0.70cm³/g)

[0230] 多孔质碳L2 ($D_{V50}=9.5\mu\text{m}$, 细孔容积=0.66cm³/g)

[0231] 多孔质碳C1 ($D_{V50}=6.5\mu\text{m}$, 细孔容积=0.63cm³/g)

[0232] 多孔质碳C2 ($D_{V50}=6.5\mu\text{m}$, 细孔容积=0.80cm³/g)

[0233] (复合体粒子(S1)的合成:用于实施例1、2、4、5、7)

[0234] 将1.9g多孔质碳S1投入管状炉中,一边以1L/min流通氩气一边升温。于400℃成为恒温时,将气体切换成100体积%的硅烷气体65mL/min。反应时的炉内的压力为101kPaA。1.9小时后,将气体由硅烷气体切换为氩气,进行了降温。由此,得到复合体粒子(S1)。

[0235] (复合体粒子(S2)的合成:用于实施例3)

[0236] 将1.7g多孔质碳S2投入管状炉中,一边以1L/min流通氩气一边升温。于400℃成为恒温时,将气体切换成100体积%的硅烷气体65mL/min。反应时的炉内的压力为101kPaA。

1.9小时后,将气体由硅烷气体切换为氩气,进行了降温。由此,得到复合体粒子(S2)。

[0237] (复合体粒子(L1)的合成:用于实施例1、3、4、5、9)

[0238] 将12.9g多孔质碳L1投入管状炉中,一边以1L/min流通氩气一边升温。于400℃成为恒温时,将气体切换成100体积%的硅烷气体65mL/min。反应时的炉内的压力为101kPaA。2.6小时后,将气体由硅烷气体切换为氩气,进行了降温。由此,得到复合体粒子(L1)。

[0239] (复合体粒子(L2)的合成:用于实施例2、6)

[0240] 将20g多孔质碳L1投入管状炉中,一边以1L/min流通氩气一边升温。于400℃成为恒温时,将气体切换成100体积%的硅烷气体130mL/min。反应时的炉内的压力为101kPaA。2小时后,将气体由硅烷气体切换为氩气,进行了降温。由此,得到复合体粒子(L1)。

[0241] (具有涂层的复合体粒子的合成)

[0242] (复合体粒子(S3)的合成:用于实施例6、8)

[0243] 将复合体粒子(S1)投入滚筒式溅射装置(株式会社丰岛制作所制)中,在下述条件下使 Y_2O_3 在粒子表面成膜,得到复合体粒子(S3)。

[0244] ●溅射条件

[0245] • 靶: Y_2O_3

[0246] • 靶密度:4.81

[0247] • 成膜处理速度:0.84nm/h

[0248] • 成膜处理时间:3h

[0249] (复合体粒子(L3)的合成:用于实施例7、8)

[0250] 将复合体粒子(L1)投入滚筒式溅射装置(株式会社丰岛制作所制)中,在下述条件下使 Nb_2O_5 在粒子表面成膜,得到复合体粒子(L3)。

[0251] ●溅射条件

[0252] • 靶: Nb_2O_5

[0253] • 靶密度:4.52

[0254] • 成膜处理速度:0.21nm/h

[0255] • 成膜处理时间:14h

[0256] (复合体粒子(S4)的合成:用于实施例9)

[0257] 将1.9g多孔质碳S1投入管状炉中,一边以1L/min流通氩气一边升温。于400℃成为恒温时,将气体切换成100体积%的硅烷气体65mL/min。反应时的炉内的压力为101kPaA。1.8小时后,将气体由硅烷气体切换为氩气并保持1小时。从氩气切换为20%乙炔的氩稀释气体,升温至650℃。在650℃下保持30分钟,将20%乙炔的氩稀释气体切换为氩气,进行了降温。由此,得到复合体粒子(S4)。

[0258] (复合体粒子(C1)的合成:用于比较例1)

[0259] 将5.0g多孔质碳C1投入管状炉中,一边以1L/min流通氩气一边升温。于400℃成为恒温时,将气体切换成17.4体积%的氩稀释硅烷气体230mL/min。反应时的炉内的压力为101kPaA。2小时后,将气体由硅烷气体切换为氩气,进行了降温。由此,得到复合体粒子(C1)。

[0260] (复合体粒子(C2)的合成:用于比较例2)

[0261] 将4.1g多孔质碳C2投入管状炉中,一边以1L/min流通氩气一边升温。于400℃成为

恒温时,将气体切换成17.4体积%的氩稀释硅烷气体230mL/min。反应时的炉内的压力为101kPa。3.25小时后,将气体由硅烷气体切换为氩气,进行了降温。由此,得到复合体粒子(C2)。

[0262] [实施例1~9]

[0263] 作为复合体粒子,使用研钵,将复合体粒子(S)和复合体粒子(L)以成为表1中记载的复合体粒子的组成的方式均匀地混合,得到复合体粒子1~9。对复合体粒子1~9进行了上述的评价。将评价结果示于表1中。

[0264] (比较例1~3)

[0265] 作为复合体粒子,比较例1仅使用复合体粒子(C1),比较例2仅使用复合体粒子(C2),比较例3仅使用复合体粒子(L1),进行了上述的评价。将评价结果示于表1中。

[0266] [表1]

[0267]

表1	复合体粒子的组成				复合体粒子的物性										复合体粒子的评价			
	复合体 粒子 (S)	涂层： 复合体 粒子(S) 表面	复合体 粒子 (L)	涂层： 复合体 粒子(L) 表面	复合体粒子 (S)的混合 比率(%)	含Si率 (质量%)	含O率 (质量%)	含O率 /含Si率	Si峰 (cm^{-1})	(HSC_{1111}) /(HSC_{1112})	细孔容积 (cm^3/g)	平均粒径 (μm)	小粒径复合体 粒子的比率 (%)	小粒径复合体 粒子的平均Si 浓度(质量%)	大粒径复合体 粒子的平均Si 浓度(质量%)	(y)/(x)	粉体压缩 密度 (cm^3/g)	容量 维持率 (%)
实施例1	复合体 粒子1	—	(L1)	—	25	49	3	0.061	469	0	0.05	9.8	29	53.4	44.9	0.84	1.23	84
实施例2	复合体 粒子2	—	(L2)	—	22	48	3	0.063	470	0	0.05	4.5	23	54.3	44.0	0.81	1.25	89
实施例3	复合体 粒子3	—	(L1)	—	30	51	3	0.059	468	0	0.05	10.0	31	59.3	44.7	0.75	1.23	85
实施例4	复合体 粒子4	—	(L1)	—	40	53	3	0.057	469	0	0.05	8.0	38	54.8	44.2	0.81	1.30	80
实施例5	复合体 粒子5	—	(L1)	—	30	51	3	0.059	469	0	0.05	3.2	29	54.9	44.2	0.81	1.27	82
实施例6	复合体 粒子6	V_2O_5	(L2)	—	25	48	5	0.104	469	0	0.05	10.1	29	53.2	44.1	0.83	1.22	86
实施例7	复合体 粒子7	—	(L3)	Nb_2O_5	25	48	4	0.083	469	0	0.05	9.9	29	53.8	44.5	0.83	1.23	85
实施例8	复合体 粒子8	V_2O_5	(L3)	Nb_2O_5	25	47	5	0.106	469	0	0.05	10.3	29	53.1	44.7	0.84	1.22	87
实施例9	复合体 粒子9	—	(L1)	—	30	50	1	0.020	469	0	0.03	9.7	28	53.3	43.7	0.82	1.25	86
比较例1	仅复合体粒子(C1)					40	6	0.150	470	0	0.05	5.6	3	45.0	45.3	1.01	1.15	90
比较例2	仅复合体粒子(C2)					50	1	0.020	469	0	0.05	5.6	3	54.8	54.8	1.00	1.15	73
比较例3	仅复合体粒子(L1)					42	3	0.071	468	0	0.05	12.7	13	44.5	44.4	1.00	1.12	82

[0268] 由实施例1~9可知,满足本发明的一个实施方式的上述构成例[1]的要件的复合体粒子(即,截面SEM-EDS中小粒径复合体粒子的数量在所测定的复合体粒子的数量中所占的比率为5~45%、(大粒径复合体粒子的平均含硅率(y))/(小粒径复合体粒子的平均含硅率(x))的值为0.90以下、并且通过XRF得到的就复合体粒子整体而言的含硅率为45质量%以上的复合体粒子)兼具 $1.20\text{g}/\text{cm}^3$ 以上的粉体的压缩密度、和80%以上的容量维持率。

[0269] 另外,由实施例6~8可知,通过在复合体粒子上涂覆金属氧化物,从而在三极层压型半电池中,循环试验的容量维持率与未涂覆的情况相比得以提高。这是因为,能够通过涂覆来抑制副反应。

[0270] 由实施例9可知,通过在复合体粒子上涂覆碳,从而在三极层压型半电池中,循环试验的容量维持率与未涂覆的情况相比得以提高。这是因为,能够通过涂覆来降低电阻。

[0271] 比较例1~3的复合体粒子是不满足本发明的一个实施方式的上述构成例[1]的要件的复合体粒子。

[0272] 如比较例1那样,含硅率为40质量%左右时,可观察到由Si-C复合体的膨胀/收缩导致的电极的劣化小,获得高容量维持率,但粉体的压缩密度为 $1.15\text{g}/\text{cm}^3$ 而比较低,预测在实际的电池中只能得到体积能量密度低的电极。

[0273] 另外,如比较例2那样,仅仅增高了硅的担载量时,容量维持率变低,认为这是因为其膨胀/收缩导致显著地发生电极的劣化。另外,粉体的压缩密度也低,认为这是因为小粒径的复合体粒子没有高效地进入大粒径的复合体粒子的间隙。

[0274] 在比较例3中,虽然小粒径复合体粒子的比率超过5%,但可知仅仅满足该要件时,得不到本发明中的效果。

[0275] 另外,在如比较例1~3那样以不配合粒径、含硅率不同的复合体粒子的方式制成的Si-C复合体中,(y)/(x)的值仅在1.00左右略微变动,而没有变为0.90以下。

[0276] 由以上结果可知,重要的是,能够同时满足上述小粒径复合体粒子的比率为5%以上且45%以下的要件、以及上述(y)/(x)为0.90以下的要件。而且,根据实施例1~9与比较例1~3的比较可知,在这样的情况下,即使作为复合体粒子整体的含硅率为45质量%以上,也是能提供循环特性良好的电池的复合体粒子。