



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107611347 A

(43)申请公布日 2018.01.19

(21)申请号 201710786381.4

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2014.05.30

H01M 4/131(2010.01)

(30)优先权数据

H01M 4/485(2010.01)

2013-171073 2013.08.21 JP

H01M 4/36(2006.01)

2013-217166 2013.10.18 JP

C01B 33/113(2006.01)

2014-006182 2014.01.16 JP

(62)分案原申请数据

201480046400.4 2014.05.30

(71)申请人 信越化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72)发明人 广瀬贵一 加茂博道 吉川博树

(74)专利代理机构 隆天知识产权代理有限公司

72003

代理人 李英艳 张永康

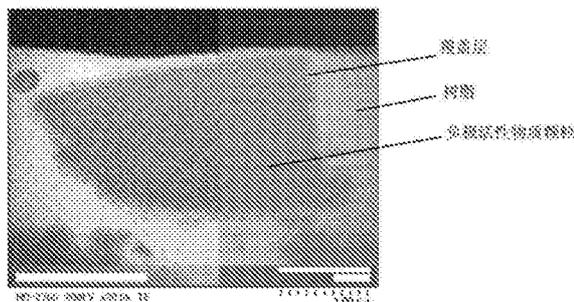
权利要求书2页 说明书27页 附图4页

(54)发明名称

负极活性物质及其材料及其制造方法、负极电极、锂离子二次电池及其制造方法

(57)摘要

本发明的负极活性物质,其包含负极活性物质颗粒,所述负极活性物质的特征在于:前述负极活性物质颗粒含有由SiO<sub>x</sub>所构成的硅类材料,并且,0.5≤x≤1.6;在前述硅类材料中,作为化学位移值的-50~-95ppm时所呈现的硅区域的峰值强度值A、与作为化学位移值的-96~-150ppm时所呈现的二氧化硅区域的峰值强度值B,满足A/B≥0.8的关系,并且,所述化学位移值与峰值强度值是由<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图所获得。由此,本发明提供一种负极活性物质,当作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用时,可增加电池容量并提高循环特性和初期充放电特性。



1. 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:  
前述负极活性物质颗粒含有由 $\text{SiO}_x$ 所构成的硅类材料,并且, $0.5 \leq x \leq 1.6$ ;  
在前述硅类材料中,作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的硅区域的峰值强度值A、与作为化学位移值的 $-96 \sim -150\text{ppm}$ 时所呈现的二氧化硅区域的峰值强度值B,满足 $A/B \geq 0.8$ 的关系,并且,所述化学位移值与峰值强度值是由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得,  
并且,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含至少与 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 中的1种以上相对应的峰,  
并且,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含与金属Si相对应的峰。
2. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-70 \sim -85\text{ppm}$ 时所呈现的范围内,具有峰值。
3. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含至少2个以上的峰。
4. 如权利要求1所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质颗粒,包含 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的至少1种以上。
5. 如权利要求4所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质颗粒,包含 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的至少2种以上。
6. 如权利要求4所述的负极活性物质,其中,前述 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,利用X射线衍射所获得的在 $23.9661^\circ$ 附近所获得的衍射峰的半值宽 $2\theta$ 是 $0.2^\circ$ 以上。
7. 如权利要求5所述的负极活性物质,其中,前述 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,利用X射线衍射所获得的在 $23.9661^\circ$ 附近所获得的衍射峰的半值宽 $2\theta$ 是 $0.2^\circ$ 以上。
8. 如权利要求4所述的负极活性物质,其中,前述 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 和前述 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 是非晶质。
9. 如权利要求5所述的负极活性物质,其中,前述 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 和前述 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 是非晶质。
10. 如权利要求1至权利要求9中的任一项所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质颗粒的至少部分表面,具备岛状、膜状、或具有凹凸的形状的氟化合物。
11. 如权利要求10所述的负极活性物质,其中,前述氟化合物是氟化锂、或 $\text{LiPF}_6$ 的分解物。
12. 如权利要求1至权利要求9中的任一项所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质,利用X射线衍射所获得的由(111)结晶面所导致的衍射峰的半值宽 $2\theta$ 是 $1.2^\circ$ 以上,并且与其结晶面对应的微晶尺寸是 $7.5\text{nm}$ 以下。
13. 如权利要求1至权利要求9中的任一项所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质颗粒的中值粒径是 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。
14. 如权利要求1至权利要求9中的任一项所述的负极活性物质,其中,前述负极活性物质颗粒的表层部包含碳材料。
15. 如权利要求14所述的负极活性物质,其中,前述覆盖的碳材料的平均厚度是 $1\text{nm}$ 以上且 $5000\text{nm}$ 以下。
16. 如权利要求1至权利要求9中的任一项所述的负极活性物质,其中,至少部分前述负

极活性物质颗粒,具有 $\text{SiO}_x$ 、碳及氟化合物,或具有 $\text{SiO}_x$ 及氟化合物。

17. 如权利要求10所述的负极活性物质,其中,由前述氟化合物所构成的覆盖层的平均覆盖率是30%以上。

18. 如权利要求11所述的负极活性物质,其中,由前述氟化合物所构成的覆盖层的平均覆盖率是30%以上。

19. 如权利要求14所述的负极活性物质,其中,由前述碳材料所构成的覆盖层的平均覆盖率是30%以上。

20. 如权利要求15所述的负极活性物质,其中,由前述碳材料所构成的覆盖层的平均覆盖率是30%以上。

21. 一种负极活性物质材料,其特征在于,包含:权利要求1至权利要求9中的任一项所述的负极活性物质及碳材料。

22. 一种负极电极,其特征在于:具有由权利要求21所述的负极活性物质材料所形成的负极活性物质层、及负极集电体,

前述负极活性物质层形成于前述负极集电体上,

前述负极集电体包含碳和硫,并且它们的含量都是100ppm以下。

23. 一种锂离子二次电池,其特征在于:使用包含权利要求1至权利要求9中的任一项所述的负极活性物质的负极电极,作为负极电极。

24. 一种负极活性物质的制造方法,用于制造包括含有由 $\text{SiO}_x$ 所构成的硅类材料的负极活性物质颗粒的负极活性物质,所述负极活性物质的制造方法的特征在于:

作为前述硅类材料,挑选使用一种硅类材料,所述硅类材料的前述 $x$ 是0.5以上且1.6以下,并且,作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的硅区域的峰值强度值 $A$ 、与作为化学位移值的 $-96 \sim -150\text{ppm}$ 时所呈现的二氧化硅区域的峰值强度值 $B$ ,满足 $A/B \geq 0.8$ 的关系,并且,所述化学位移值与峰值强度值是由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得,

并且,前述硅类材料,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含至少与 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 中的1种以上相对应的峰,

并且,前述硅类材料,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含与金属 $\text{Si}$ 相对应的峰。

25. 一种锂离子二次电池的制造方法,其特征在于:使用以权利要求24所述的负极活性物质的制造方法制造而成的负极活性物质来制作负极,并使用该制作而成的负极来制造锂离子二次电池。

## 负极活性物质及其材料及其制造方法、负极电极、锂离子二次电池及其制造方法

[0001] 本申请是申请日为2014年5月30日、申请号为201480046400.4、发明名称为“负极活性物质、负极活性物质材料、负极电极、锂离子二次电池、负极活性物质的制造方法、及锂离子二次电池的制造方法”的申请的分案申请。

[0002] 技术区域

[0003] 本发明涉及一种能吸留、释放锂离子的负极活性物质、包含此负极活性物质的负极活性物质材料、具有由此负极活性物质材料所形成的负极活性物质层的负极电极、及使用此负极电极的锂离子二次电池。

### 背景技术

[0004] 近年来,以移动终端等为代表的小型电子设备广泛普及,迫切要求进一步小型化、轻量化及长寿化。针对这种市场要求,推进了一种二次电池的开发,所述二次电池尤其小型且轻量,可以获得高能量密度。

[0005] 此二次电池的应用并非限定于小型电子设备,对于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的应用也正在研究之中。

[0006] 其中,锂离子二次电池由于容易进行小型化及高容量化,且可以获得比铅电池、镍镉电池更高的能量密度,因此,备受期待。

[0007] 上述锂离子二次电池具备正负极、隔膜、及电解液。负极含有与充放电反应相关的负极活性物质。

[0008] 作为此负极活性物质,广泛使用碳材料,但最近的市场要求进一步提高电池容量。

[0009] 为了提高电池容量,正在研究使用硅来作为负极活性物质材料。原因在于,由于硅的理论容量(4199mAh/g)比石墨的理论容量(372mAh/g)大10倍以上,因此可以期待大幅提高电池容量。

[0010] 负极活性物质材料也就是硅材料,不仅针对硅单体进行开发,对以合金、氧化物为代表的化合物等的开发也正在研究中。

[0011] 此外,关于活性物质形状,正在研究从由碳材料所实施的标准涂布型到直接沉积在集电极上的一体型。

[0012] 但是,如果使用硅作为负极活性物质的主原料,由于负极活性物质颗粒在充放电时会膨胀收缩,因此,主要在负极活性物质颗粒的表层附近容易碎裂。而且,活性物质内部会生成离子性物质,负极活性物质颗粒变得容易碎裂。

[0013] 如果负极活性物质表层碎裂而导致产生新生表面,活性物质的反应面积增加。此时,在新生表面中,电解液会发生分解反应,并且正新生表面上会形成电解液的分解物也就是被膜,因而耗费电解液。因此,循环特性容易降低。

[0014] 至此,对以硅材料为主要材料的锂离子二次电池用负极材料、及电极构造进行了各种研究,以提高电池初始效率和循环特性等。

[0015] 具体来说,使用气相法,使硅和非晶二氧化硅同时沉积,以获得良好的循环特性和

高安全性等(参照例如专利文献1)。

[0016] 而且,将碳材料(导电材料)设置于硅氧化物颗粒的表层,以获得高电池容量和安全性等(参照例如专利文献2)。

[0017] 进一步,制作含硅和氧的活性物质,且在集电体附近形成氧比率较高的活性物质层,以改善循环特性并获得高输入输出特性(参照例如专利文献3)。

[0018] 此外,使硅活性物质中含有氧,形成为平均含氧量为40at%以下,且集电体附近的含氧量较多,以提高循环特性(参照例如专利文献4)。

[0019] 此外,使用含有Si相、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{M}_y\text{O}$ 金属氧化物的纳米复合体,以改善初次充放电效率(参照例如专利文献5)。

[0020] 此外,将 $\text{SiO}_x$  ( $0.8 \leq x \leq 1.5$ , 粒径范围 =  $1\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ ) 与碳材料混合,并高温煅烧,以改善循环特性(参照例如专利文献6)。

[0021] 此外,使负极活性物质中的氧与硅的摩尔比为 $0.1 \sim 1.2$ ,并控制活性物质,使活性物质与集电体界面附近的摩尔比的最大值与最小值的差在 $0.4$ 以下的范围内,以改善循环特性(参照例如专利文献7)。

[0022] 此外,使用含锂金属氧化物,以提高电池负荷特性(参照例如专利文献8)。

[0023] 此外,在硅材料表层上形成硅烷化合物等疏水层,以改善循环特性(参照例如专利文献9)。

[0024] 此外,使用氧化硅,并在氧化硅的表层形成石墨被膜来赋予导电性,以改善循环特性(参照例如专利文献10)。在专利文献10中,关于由与石墨被膜相关的拉曼光谱(Raman spectrum)所获得的位移值,在 $1330\text{cm}^{-1}$ 和 $1580\text{cm}^{-1}$ 处出现宽峰,并且它们的强度比 $I_{1330}/I_{1580}$ 为 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。

[0025] 此外,使用具有分散在二氧化硅中的硅微晶相的颗粒,以改善高电池容量、及循环特性(参照例如专利文献11)。

[0026] 此外,使用将硅与氧的原子数比控制为 $1:y$  ( $0 < y < 2$ )的硅氧化物,以提高过充电、过放电特性(参照例如专利文献12)。

[0027] [现有技术文献]

[0028] (专利文献)

[0029] 专利文献1:日本特开2001-185127号公报;

[0030] 专利文献2:日本特开2002-042806号公报;

[0031] 专利文献3:日本特开2006-164954号公报;

[0032] 专利文献4:日本特开2006-114454号公报;

[0033] 专利文献5:日本特开2009-070825号公报;

[0034] 专利文献6:日本特开2008-282819号公报;

[0035] 专利文献7:日本特开2008-251369号公报;

[0036] 专利文献8:日本特开2008-177346号公报;

[0037] 专利文献9:日本特开2007-234255号公报;

[0038] 专利文献10:日本特开2009-212074号公报;

[0039] 专利文献11:日本特开2009-205950号公报;

[0040] 专利文献12:日本专利第2997741号说明书。

## 发明内容

[0041] 如上所述,近年来,以电子设备为代表的小型移动设备的高性能化及多功能化不断进展,其主要电源也就是锂离子二次电池要求增加电池容量。

[0042] 作为解决此问题的方法之一,迫切期望开发一种由使用硅材料作为主要材料的负极所构成的锂离子二次电池。

[0043] 此外,期望使用硅材料的锂离子二次电池的循环特性与使用碳材料的锂离子二次电池同等近似。

[0044] 但是,尚未提出一种负极活性物质,所述负极活性物质表现出与使用碳材料的锂离子二次电池同等的循环稳定性。

[0045] 本发明是鉴于上述问题点而完成,目的在于提供一种负极活性物质、包含此负极活性物质的负极活性物质材料、具有由此负极活性物质材料所形成的负极活性物质层的负极电极、及使用此负极电极的锂离子二次电池,所述负极活性物质在作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用时,可增加电池容量并提高循环特性和初期充放电特性。

[0046] 为了实现上述目的,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:前述负极活性物质颗粒含有由 $\text{SiO}_x$ 所构成的硅类材料,并且, $0.5 \leq x \leq 1.6$ ;在前述硅类材料中,作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的硅区域的峰值强度值A、与作为化学位移值的 $-96 \sim -150\text{ppm}$ 时所呈现的二氧化硅区域的峰值强度值B,满足 $A/B \geq 0.8$ 的关系,并且,所述化学位移值与峰值强度值是由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得。

[0047] 这样一来,通过使用具有上述组成比及上述峰值强度值比的硅类材料,在使用包括含有此硅类材料的负极活性物质颗粒的负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用时,具有高电池容量,并可以获得良好的循环特性和初期充放电特性。

[0048] 优选为,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图( $^{29}\text{Si}$ -MAS-NMR spectrum)所获得的作为化学位移值的 $-70 \sim -85\text{ppm}$ 时所呈现的范围内,具有峰值。

[0049] 通过使负极活性物质颗粒的硅(Si)区域的峰值在上述的范围内,可以获得更良好的循环特性。

[0050] 优选为,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含至少2个以上的峰。

[0051] 如果负极活性物质颗粒的Si区域的峰为2个以上,可以获得更良好的初期充放电特性。

[0052] 优选为,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含至少与 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 中的1种以上相对应的峰。

[0053] 可以使负极活性物质颗粒较好地含有上述的硅酸锂。

[0054] 优选为,前述负极活性物质颗粒,在由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的峰范围内,包含与金属Si相对应的峰。

[0055] 负极活性物质颗粒可以较好地含有如上所述的金属Si的状态的颗粒。

[0056] 优选为,前述负极活性物质颗粒,包含 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的至少1种

以上。

[0057] 可以较好地使用这种构造的负极活性物质颗粒。

[0058] 优选为,前述负极活性物质颗粒,包含 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 中的至少2种以上。

[0059] 可以较好地使用这种构造的负极活性物质颗粒。

[0060] 优选为,前述 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,利用X射线衍射所获得的 $38.2680^\circ$ 附近所获得的衍射峰的半值宽( $2\theta$ )是 $0.75^\circ$ 以上。

[0061] 通过使负极活性物质颗粒含有具有这种结晶性的 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,可以获得更良好的循环特性和初期充放电特性。

[0062] 优选为前述 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,利用X射线衍射所获得的在 $23.9661^\circ$ 附近所获得的衍射峰的半值宽( $2\theta$ )是 $0.2^\circ$ 以上。

[0063] 通过负极活性物质颗粒含有具有这种结晶性的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,可以获得更良好的循环特性和初期充放电特性。

[0064] 优选为,前述 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 和前述 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 为非晶质。

[0065] 这样一来,通过使负极活性物质颗粒含有非晶质的Li化合物,可以获得更良好的循环特性和初期充放电特性。

[0066] 优选为,前述负极活性物质颗粒的至少部分表面,具备岛状或具有凹凸的氟化合物。

[0067] 这样一来,通过使负极活性物质颗粒的表面具有氟化合物,可以获得更良好的初期充放电特性,并且活性物质材料的长期保存稳定性提高。

[0068] 优选为,前述氟化合物为氟化锂、或 $\text{LiPF}_6$ 的分解物。

[0069] 这样一来,可以较好地使用如上所述的氟化合物,作为负极活性物质颗粒的表面的氟化合物。

[0070] 优选为,前述负极活性物质,利用X射线衍射所获得的由(111)结晶面所导致的衍射峰的半值宽( $2\theta$ )是 $1.2^\circ$ 以上,并且与其结晶面对应的微晶尺寸是7.5nm以下。

[0071] 通过使负极活性物质具有上述的结晶性,在将这种负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用时,可以获得更良好的循环特性和初期充放电特性。

[0072] 优选为,前述负极活性物质颗粒的中值粒径是 $0.5\mu\text{m}$ 以上且 $20\mu\text{m}$ 以下。

[0073] 通过使负极活性物质颗粒的中值粒径在上述的范围内,在使用包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质时,可以获得更良好的循环特性和初期充放电特性。

[0074] 优选为,前述负极活性物质颗粒表层部包含碳材料。

[0075] 这样一来,负极活性物质颗粒的表层部包含碳材料,由此,可以获得导电性的提高,因此,将包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用时,可以提高电池特性。

[0076] 优选为,前述覆盖的碳材料的平均厚度是1nm以上且5000nm以下。

[0077] 如果覆盖的碳材料的平均厚度是1nm以上,可以提高导电性;而如果覆盖的碳材料的平均厚度是5000nm以下,在使用包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质时,可以抑制电池容量的降低。

[0078] 优选为,至少部分前述负极活性物质颗粒,具有 $\text{SiO}_x$ 、碳及氟化合物,或具有 $\text{SiO}_x$ 及氟化合物。

[0079] 可以较好地使用这种构造的负极活性物质颗粒。

[0080] 优选为,由前述氟化合物所构成的覆盖层的平均覆盖率为30%以上。

[0081] 通过设为上述的平均覆盖率,在使用包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质时,可以获得更良好的循环特性和初期充放电特性。

[0082] 优选为,由前述碳材料所构成的覆盖层的平均覆盖率是30%以上。

[0083] 通过设为上述的平均覆盖率,在使用包含这种负极活性物质颗粒的负极活性物质作为锂离子二次电池的负极活性物质时,可以获得更良好的负荷特性。

[0084] 优选为,负极活性物质层材料包含前述负极活性物质及碳材料。

[0085] 这样一来,作为形成负极活性物质层的材料,通过包含本发明的负极活性物质及碳材料,可以提高负极活性物质层的导电性。

[0086] 此外,本发明提供一种负极电极,其特征在于:具有由前述本发明的负极活性物质材料所形成的负极活性物质层、及负极集电体,前述负极活性物质层形成于前述负极集电体上,前述负极集电体包含碳和硫,并且它们的含量都是100ppm以下。

[0087] 这样一来,通过使构成负极电极的负极集电体通过按如上所述的含量包含碳和硫,可以抑制充电时的负极电极的变形。

[0088] 进一步,本发明提供一种锂离子二次电池,其特征在于:使用包含前述任一负极活性物质的负极电极,作为负极电极。

[0089] 如果是使用包含这种负极活性物质的负极电极锂离子二次电池,可以获得高容量及良好的循环特性和初期充放电特性。

[0090] 此外,本发明提供一种负极活性物质的制造方法,用于制造包括含有由 $\text{SiO}_x$ 所构成的硅类材料的负极活性物质颗粒的负极活性物质,所述负极活性物质的制造方法的特征在于:作为前述硅类材料,挑选使用一种硅类材料,所述硅类材料的前述 $x$ 是0.5以上且1.6以下,并且,作为化学位移值的 $-50 \sim -95\text{ppm}$ 时所呈现的硅区域的峰值强度值A、与作为化学位移值的 $-96 \sim -150\text{ppm}$ 时所呈现的二氧化硅区域的峰值强度值B,满足 $A/B \geq 0.8$ 的关系,并且,所述化学位移值与峰值强度值是由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得。

[0091] 通过这样挑选硅类材料,来制造负极活性物质,在作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用时,可以制造高容量并具有良好的循环特性和初期充放电特性的负极活性物质。

[0092] 此外,本发明提供一种锂离子二次电池的制造方法,其特征在于:使用以上述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,并使用该制作而成的负极制造锂离子二次电池。

[0093] 此制造方法能够制造一种锂离子二次电池,所述锂离子二次电池通过使用包括含有如上所述地挑选的硅类材料的负极活性物质颗粒的负极活性物质,为高容量并具有良好的循环特性和初期充放电特性。

[0094] 如上所述,本发明的负极活性物质,在作为锂离子二次电池的负极活性物质来使用时,为高容量并可以获得良好的循环特性和初期充放电特性。此外,如果是本发明的负极活性物质的制造方法,能够制造一种具有良好的循环特性和初期充放电特性的锂离子二次

电池用负极活性物质。

### 附图说明

[0095] 图1是图示本发明的锂离子二次电池用负极的构造的剖面图。

[0096] 图2是表示负极活性物质颗粒的剖面构造的透射型电子显微镜照片。

[0097] 图3是表示本发明的锂二次电池的构成例(层压膜型)的图式。

[0098] 图4是图示负极活性物质颗粒的剖面构造的扫描式电子显微镜照片、及图示负极活性物质颗粒的剖面构造及所生成的组成的能量色散X射线光谱仪映射照片。

[0099] 图5是制造本发明的负极活性物质时所使用的块体内改性装置。

[0100] 图6是本发明的实施例中的<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图的图式。

### 具体实施方式

[0101] 以下,关于本发明,作为实施方式的一例,参照图式以详细说明,但本发明并非限定于以下说明。

[0102] 如前所述,作为增加锂离子二次电池的电池容量的方法之一,正在研究以下方法,也就是使用以硅材料为主要材料的负极,来作为锂离子二次电池的负极。

[0103] 对于此使用硅材料的锂离子二次电池,期望其循环特性与使用碳材料的锂离子二次电池同等近似,但并未提出一种表现出与使用碳材料的锂离子二次电池同等循环稳定性的负极材料。

[0104] 由此,本发明人反复研究一种负极活性物质,所述负极活性物质在用于锂离子二次电池的负极时,可以获得良好的循环特性。

[0105] 结果,发现通过使用一种硅类材料,在使用包括含有此硅类材料的负极活性物质颗粒的负极活性物质来作为锂离子二次电池的负极活性物质时,可以获得良好的循环特性和初期充放电特性,所述硅类材料具有SiO<sub>x</sub> (0.5≤x≤1.6)的组成比,并且,作为化学位移值的-50~-95ppm时所呈现的硅区域的峰值强度值A、与作为化学位移值的-96~-150ppm时所呈现的二氧化硅区域的峰值强度值B,满足A/B≥0.8的关系,并且,所述化学位移值与峰值强度值是由<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图所获得,从而完成本发明。

[0106] <锂离子二次电池用负极>

[0107] 首先,对锂离子二次电池用负极进行说明。

[0108] 图1表示本发明的一实施方式中的锂离子二次电池用负极(以下,记作“负极”)的剖面构成,图2是图示负极活性物质颗粒的剖面构造的透射型电子显微镜(Transmission Electron Microscope,TEM)照片。

[0109] [负极的构造]

[0110] 如图1所示,负极10的构造为,在负极集电体11上具有负极活性物质层12。此外,负极活性物质层12也可以设置于负极集电体11的双面、或仅单面。进一步,如果使用了本发明的负极活性物质,也可以不要负极集电体11。

[0111] [负极集电体]

[0112] 负极集电体11是优异的导电性材料,且是由机械强度优异的物质构成。作为导电性材料,可以列举例如铜(Cu)和镍(Ni)。

[0113] 此外,此导电性材料优选为不会形成锂(Li)与金属间化合物的材料。

[0114] 负极集电体11优选为除主元素以外,还含有碳(C)和硫(S)。原因在于,负极集电体11的物理强度会提高。

[0115] 尤其是在具有充电时会膨胀的活性物质层的情况下,如果集电体含有上述元素,具有抑制含有集电体的电极变形的效果。

[0116] 上述含有元素的含量并无特别限定,但优选为100ppm以下。原因在于,可以获得更高的变形抑制效果。

[0117] 此外,负极集电体11的表面可以粗化,也可以不粗化。被粗化的负极集电体为例如经过电解处理、压纹处理、或化学蚀刻处理的金属箔等。未被粗化的负极集电体为例如轧制金属箔等。

[0118] [负极活性物质层]

[0119] 负极活性物质层11包含能够吸留、释放锂离子的多个颗粒状负极活性物质(以下,也称为负极活性物质颗粒),在电池设计上,也可以进一步含有负极粘结剂(粘合剂)和负极导电助剂等其他材料。

[0120] 负极活性物质颗粒由能够吸留和释放锂离子的芯(core)部、可以获得导电性的碳覆盖部、及具有电解液的分解反应抑制效果的氟化合物部所构成,并通过如图4所示的TEM-EDX(透射型电子显微镜-能量色散X射线光谱仪)照片可以确认。此时,也可以在至少部分碳覆盖部上进行锂离子的吸留、释放。此外,氟化合物部覆盖负极活性物质颗粒的至少部分表面。此时,覆盖部无论是岛状、膜状、具有凹凸的形状中的任一者,都有效果。

[0121] 负极活性物质颗粒是含有硅类材料( $\text{SiO}_x$ : $0.5 \leq x \leq 1.6$ )的氧化硅材料,作为硅类材料的组成,优选为x接近1。原因在于,可以获得高循环特性。

[0122] 另外,本发明中的硅材料组成并非意味着纯度100%,也可含有微量的杂质元素。

[0123] 当在硅类材料中,由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的-50~-95ppm时所呈现的Si区域的峰强度值A、与由 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图所获得的作为化学位移值的-96~-150ppm时所呈现的 $\text{SiO}_2$ 区域的峰强度值B,满足 $A/B \geq 0.8$ 的关系时,可以获得稳定的电池特性。

[0124] 此处,峰强度值是指峰值中的峰高度。此外,当峰为多个时,峰强度值可以通过将多个峰高度求和而求得。

[0125] 另外,在 $^{29}\text{Si}$ -固体核磁共振谱图的测量中,使用Bruker公司(Bruker Corporation)制造的700NMR光谱仪作为装置,使用4mm的HR-MAS转子50 $\mu\text{L}$ 作为探针,试料旋转速度设为10kHz,测量环境温度设为25 $^\circ\text{C}$ 。

[0126] 峰强度值比为上述的范围时,可以将硅氧化物内所生成的部分 $\text{SiO}_2$ 成分选择性地变更为Li化合物。

[0127] 其中, $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 表现出尤其好的特性。

[0128] 作为选择性化合物(Li化合物)的制作方法,优选为使用电化学法。

[0129] 通过变更针对锂对电极的电势调节、或电流调节等条件,能够进行选择性化合物的制作。

[0130] 此外,利用部分电化学法生成选择性化合物后,在碳酸环境下,或者在氧环境等环境下进行干燥,可获得更致密的物质。

[0131] Li化合物能够通过核磁共振(Nuclear Magnetic Resonance, NMR)或X射线光电子光谱(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)定量。

[0132] 另外, X射线光电子光谱中的Li化合物的定量中, 使用X射线光电子光谱装置作为装置, 使用单色化AlK $\alpha$ 射线作为X射线源, X射线斑点直径设为100 $\mu\text{m}$   $\phi$ , Ar离子枪溅射条件设为0.5kV/2mm $\times$ 2mm。

[0133] 此外, 通过使用上述的方法, 能够降低或避免Si区域中的Li化合物化, 在大气中、水系浆料中、或溶剂浆料中成为稳定的物质。

[0134] 此外, 根据上述的方法, 随机地与化合物化的热改性相比较, 能够制作更稳定的物质。

[0135] 此外, 通过存在至少1种以上块体内部生成的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、Li<sub>2</sub>O、Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>会提高特性, 但要进一步提高特性有时会使上述Li化合物的2种以上共存。

[0136] 进一步, 通过在负极活性物质颗粒的最表层上生成氟化合物, 粉末的保存特性大幅提高。尤其优选为以30%以上的覆盖率存在。

[0137] 作为氟化合物的材质, 可以列举LiF、LiPF<sub>6</sub>的分解物, 但最期望为LiF。此外, 氟化合物的生成方法并无特别限定, 但最优选为电化学法。

[0138] 期望为, 负极活性物质的结晶性越低越好, 利用X射线衍射所获得的由Si(111)结晶面所导致的衍射峰的半值宽(2 $\theta$ )是1.2°以上, 并且其结晶面所导致的微晶尺寸是7.5nm以下。

[0139] 尤其通过存在Si结晶, 不仅会使电池特性恶化, 还难以生成稳定的Li化合物。

[0140] 负极活性物质颗粒的中值粒径(D<sub>50</sub>: 累积体积为50%时的粒径)并无特别限定, 但优选为0.5 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 。

[0141] 原因在于, 中值粒径如果是上述的范围, 在充放电时锂离子易于被吸留释放, 且颗粒不易碎裂。通过将中值粒径设为0.5 $\mu\text{m}$ 以上, 因表面积的增加, 可以抑制电池不可逆容量增加。另一方面, 通过将中值粒径设为20 $\mu\text{m}$ 以下, 可以抑制颗粒易于碎裂且新生表面易于出现的情况。

[0142] 碳覆盖部的平均厚度并无特别限定, 但期望为1nm~5000nm。

[0143] 通过将平均厚度设为1nm以上, 可以提高导电性。

[0144] 通过将平均厚度设为5000nm以下, 可以抑制电池容量降低。

[0145] 此覆盖碳部的平均厚度利用例如以下的程序计算。首先, 如图2所示利用TEM以任意倍率观察负极活性物质。优选为可以用目测确认覆盖部的厚度的倍率, 以能测量此倍率厚度。

[0146] 接着, 在任意的15点, 测量覆盖部的厚度。此时, 优选为广泛而随机地设定测量位置, 而非尽可能集中在特定的场所。

[0147] 最后, 计算上述的15点的覆盖部的厚度的平均值。

[0148] 碳材料的覆盖率并无特别限定, 但期望为尽可能高。覆盖率如果是30%以上, 可以获得足够的导电性。

[0149] 碳材料的覆盖方法并无特别限定, 但优选为糖碳法、烃类气体的热解法。原因在于, 可以提高覆盖率。

[0150] 可以使用例如高分子材料、及合成橡胶等任1种以上, 作为负极粘结剂。

[0151] 高分子材料是例如聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、芳纶、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、及羧甲基纤维素等。

[0152] 合成橡胶是例如苯乙烯丁二烯橡胶、氟系橡胶、及乙烯丙烯二烯等。

[0153] 作为负极导电助剂,可以使用例如,炭黑、乙炔黑、石墨、科琴黑、碳纳米管、及碳纳米纤维等碳材料的任意1种以上。

[0154] 负极活性物质层12也可以与碳材料以混合状态来制作。由此,能够降低负极活性物质层12的电阻,并缓和伴随充电的膨胀应力。此碳材料有例如,热解碳类、焦炭类、玻璃碳纤维、有机高分子化合物煅烧体、及炭黑类等。

[0155] 负极活性物质层12以例如涂布法而形成。涂布法是指以下方法:将负极活性物质颗粒与上述的粘结剂等,根据需要混合导电助剂、碳材料后,分散于有机溶剂和水等进行涂布。

[0156] [负极的制造方法]

[0157] 负极10利用例如以下的程序制造。

[0158] 首先,将产生氧化硅气体的原料在惰性气体的存在下,在减压下以 $900^{\circ}\text{C}\sim 1600^{\circ}\text{C}$ 的温度范围加热,产生氧化硅气体。此时,原料是金属硅粉末与二氧化硅粉末的混合,考虑到存在金属硅粉末的表面氧及反应炉中的微量氧,混合摩尔比期望为 $0.8 < \text{金属硅粉末}/\text{二氧化硅粉末} < 1.3$ 的范围。

[0159] 接下来,产生的气体在吸附板上固化、沉积。

[0160] 接下来,在将反应炉内温度降低到 $100^{\circ}\text{C}$ 以下的状态下取出沉积物,使用球磨机、气流粉碎机等粉碎,进行粉末化。

[0161] 另外,颗粒中的Si微晶通过气化温度的变更、或生成后的热处理而被控制。

[0162] 此外,也可以通过使产生的氧化硅气体直接沉积铜箔上,来形成蒸镀SiO膜。

[0163] 接下来,在所获得的氧化硅粉末材料的表层上优选生成碳层。作为生成碳材料的层的方法,期望为热解CVD法。

[0164] 对用热解CVD法生成碳材料的层的方法进行说明。

[0165] 首先,将氧化硅粉末装入炉内。

[0166] 接下来,向炉内导入烃类气体,使炉内温度升温。

[0167] 分解温度并无特别限定,但期望为 $1200^{\circ}\text{C}$ 以下,更期望为 $950^{\circ}\text{C}$ 以下。通过将分解温度设为 $1200^{\circ}\text{C}$ 以下,可以抑制活性物质颗粒的不均化。

[0168] 使炉内温度升温至规定温度后,在氧化硅粉末上生成碳层。

[0169] 此外,烃类气体并无特别限定,但期望为在 $\text{C}_n\text{H}_m$ 组成中 $n \leq 3$ 。如果 $n \leq 3$ ,可以降低制造成本,此外,可以使分解生成物的物性变得良好。

[0170] 接下来,对氧化硅粉末实施块体内改性。

[0171] 块体内改性期望为电化学性地插入Li来获得。此时,通过变化插入电势、脱离电势的调整和电流密度、浴槽温度、插入脱离次数,可以控制块体内生成物质。

[0172] 不特别限定装置构造,可以使用例如如图5所示的块体内改性装置20,来进行块体内改性。

[0173] 块体内改性装置20具有:充满有机溶剂23的浴槽27;配置于浴槽27内,并连接于电源26的一处的正极(锂源)21;配置于浴槽27内,并连接于电源26的另一处的粉末容纳容器

25;及,设于正极21与粉末容纳容器25之间的隔膜24。另外,图5中参照编号22是氧化硅粉末。

[0174] 改性后的活性物质,其后期望为用氧环境、碳酸环境、氟环境、或氢环境等干燥。由此,成为更良好的块体组成。并且此时,温度并无特别限定,但期望为800°C以下的温度。原因在于,能够抑制颗粒不均化。

[0175] 在上述块体内改性处理中,氟化合物期望为变化电势、温度条件来生成。由此,可以获得更致密的膜。

[0176] 尤其,氟化锂,在Li插入、Li离脱时,期望为保持45°C以上。

[0177] 另外,所获得的改性颗粒也可以不包含碳层。但是,在上述块体内改性处理中,要求得更均匀的控制时,需要降低电势分布,期望为存在碳层。

[0178] 作为浴槽27内的有机溶剂23,可以使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸氟甲基甲酯(Carbonic acid fluoromethylmethyl ester)、碳酸二氟甲基甲酯(Carbonic acid difluoromethylfluoromethyl ester)等。

[0179] 此外,作为有机溶剂23中包含的电解质盐,可以使用六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)等。

[0180] 正极21也可以使用Li箔,此外,也可以使用含Li化合物。作为进一步,可以使用含Li化合物、碳酸锂、氧化锂、氯化锂、钴酸锂、橄榄石型铁锂等。

[0181] 接着,混合负极活性物质颗粒与负极粘结剂、导电助剂等其他材料,作为负极混合剂后,加入有机溶剂或水等成为浆料。

[0182] 接下来向负极集电体11的表面,涂布上述的负极混合剂浆料,并使其干燥,形成负极活性物质层12。此时,也可以根据需要进行热压等。

[0183] 另外,上述中虽然对氧化硅粉末实施了块体内改性,但可以在将硅材料涂布至电极的状态下进行块体内改性,也可以在将硅材料与碳材料混合涂布至电极的状态下进行块体内改性。

[0184] 根据上述的负极,通过将负极活性物质颗粒的块体内存在的SiO<sub>2</sub>成分变化为稳定的Li化合物,电池初始效率的提高和循环特性带来的活性物质的稳定性提高。

[0185] 尤其,需要从<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图所获得的Si区域的峰强度值A、及SiO<sub>2</sub>区域的峰强度值B,满足A/B≥0.8的关系,该情况下,块体内部或其表层如果生成Li硅酸盐及碳酸锂就可以获得更高效果。

[0186] 此外,通过用碳材料来覆盖负极活性物质颗粒,可以使块体内部的化合物状态更为均匀,此外,通过氟化物存在于负极活性物质颗粒的表层,作为活性物质的稳定性提高,可以获得更高效果。

[0187] 此外,如果负极集电体11含有100ppm以下的碳和硫,可以获得抑制包含集电体的电极的变形的效果。

[0188] <锂离子二次电池>

[0189] 接下来,对使用上述的锂离子二次电池用负极的锂离子二次电池,参照图3进行说明。

[0190] [层压膜型二次电池的构成]

[0191] 如图3所示的层压膜型二次电池30,主要在片状的外装构件35的内部收纳有卷绕

电极体31。此卷绕体在正极、负极间具有隔膜，卷绕而成。此外也存在正极、负极间具有隔膜并收纳积层体的情况。

[0192] 在任一电极体中，正极上安装有正极引线32，负极上安装有负极引线33。电极体的最外周部通过保护胶带保护。

[0193] 正负极引线，例如从外装构件35的内部朝着外部以一个方向导出。正极引线32由例如铝等导电性材料形成，负极引线33由例如镍、铜等导电性材料形成。

[0194] 外装构件35是例如融合层、金属层、表面保护层按此顺序积层的层压膜，此层压膜是以融合层与电极体31相对向的方式，通过2片膜的融合层中的外周边部彼此融合而成，或以粘合剂等粘合而成。

[0195] 融合层是例如聚乙烯和聚丙烯等膜，金属层是铝箔等。保护层是例如尼龙等。

[0196] 外装构件35与正负极引线之间，为了防止外部气体侵入，插入有密接膜34。此材料是例如聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃树脂。

[0197] [正极]

[0198] 正极，例如与图1的负极10相同地，在正极集电体的双面或单面具有正极活性物质层。

[0199] 正极集电体例如由铝等导电性材形成。

[0200] 正极活性物质层，包含能吸留释放锂离子的正极材的任意1种或2种以上，根据设计也可以包含粘结剂、导电助剂、及分散剂等其他材料。此时，粘结剂、导电助剂的详细信息与例如已说明的负极粘结剂、负极导电助剂相同。

[0201] 作为正极材料，期望为含锂化合物。此含锂化合物可以列举例如，由锂与过渡金属元素所构成的复合氧化物、或具有锂与过渡金属元素的磷酸合物。优选为这些正极材的中具有镍、铁、锰、钴的至少1种以上的化合物。

[0202] 作为它们的化学式，以例如 $Li_xM1O_2$ 或者 $Li_yM2PO_4$ 所表示。上述的化学式中，M1、M2表示至少1种以上的过渡金属元素，x、y的值根据电池充放电状态表示不同的值，但一般以 $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 表示。

[0203] 作为具有锂与过渡金属元素的复合氧化物，可以列举例如，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合物，可以列举例如，锂铁磷酸化合物( $LiFePO_4$ )、锂铁锰磷酸化合物( $LiFe_{1-u}Mn_uPO_4$  ( $0 < u < 1$ ))等。如果使用上述的正极材料，可以获得高电池容量，且可以获得优异的循环特性。

[0204] [负极]

[0205] 负极具有与上述的图1的锂离子二次电池用负极10相同的构成，例如，集电体的双面具有负极活性物质层。优选为，此负极相对于从正极活性物质剂所获得的电容量(作为电池的充电容量)，负极充电容量变大。由此，可以抑制负极上的锂金属的析出。

[0206] 正极活性物质层设于正极集电体的双面的一部分上，负极活性物质层也设于负极集电体的双面的一部分上。此时，例如，设于负极集电体上的负极活性物质层，设有不存在相对向的正极活性物质层的区域。原因在于，要进行稳定的电池设计。

[0207] 在上述负极活性物质层与正极活性物质层不相对向的区域中，基本不会受到充放电的影响。由此负极活性物质层的状态形成后就一直保持。借此，负极活性物质的组成等不依赖于充放电的有无，即可重复性良好地正确地检查组成等。

[0208] [隔膜]

[0209] 隔膜将正极、负极隔离,防止两极接触所引起的电流短路,并使锂离子通过。此隔膜通过由例如合成树脂、或者陶瓷所构成的多孔膜而形成,也可具有积层有2种以上的多孔膜的积层构造。作为合成树脂,可以列举例如聚四氟乙烯、聚丙烯或者聚乙烯等。

[0210] [电解液]

[0211] 活性物质层的至少一部分,或隔膜中含浸有液状的电解质(电解液)。此电解液在溶剂中溶解有电解质盐,也可以包含添加剂等其他材料。

[0212] 溶剂可以使用例如非水溶剂。作为非水溶剂,可以列举例如,碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、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、四氢呋喃等。其中,期望为使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少1种以上。原因在于,可以获得更良好的特性。

[0213] 并且此时,通过组合使用碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等高粘度溶剂、以及碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低粘度溶剂,可以提高电解质盐的离解性和离子移动度。

[0214] 使用合金系负极时,作为溶剂尤其期望为包含卤化链状碳酸酯、或卤化环状碳酸酯中的至少1种。

[0215] 由此,充放电时,尤其充电时,负极活性物质表面形成有稳定的被膜。

[0216] 此处,卤化链状碳酸酯是指,具有卤素作为构成元素的(至少1个氢是由卤素取代的)链状碳酸酯。此外,卤化环状碳酸酯是指,具有卤素作为构成元素的(也就是说,至少1个氢是由卤素取代的)环状碳酸酯。

[0217] 卤素的种类并无特别限定,但优选为氟。原因在于,会形成比其他卤素更优质的被膜。此外,期望为卤素数量越多越好。原因在于,所获得的被膜更稳定,电解液的分解反应被降低。

[0218] 卤化链状碳酸酯可以列举例如,碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯等。作为卤化环状碳酸酯,可以列举4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。

[0219] 作为溶剂添加物,优选为包含不饱和碳键环状碳酸酯。原因在于,充放电时负极表面上形成稳定的被膜,可以抑制电解液的分解反应。作为不饱和碳键环状碳酸酯,可以列举例如碳酸亚乙烯酯、碳酸乙烯基亚乙酯等。

[0220] 此外,作为溶剂添加物,优选为包含磺内酯(环状磺酸酯)。原因在于,电池的化学性稳定性提高。作为磺内酯,可以列举例如,丙烷磺内酯、丙烯磺内酯。

[0221] 进一步,溶剂优选为包含酸酐。原因在于,电解液的化学性稳定性提高。作为酸酐,可以列举例如,丙烷二磺酸酐。

[0222] 电解质盐可以含有例如锂盐等轻金属盐的任意1种以上。作为锂盐,可以列举例如,六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)、四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)等。

[0223] 电解质盐的含量优选为相对于溶剂是0.5mol/kg以上且2.5mol/kg以下。原因在于,可以获得高离子传导性。

[0224] [层压膜型二次电池的制造方法]

[0225] 先使用上述的正极材制作正极电极。

[0226] 首先,根据需要将正极活性物质与粘结剂、导电助剂等混合来作为正极混合剂后,分散于有机溶剂,作为正极混合剂浆料。

[0227] 接着,用具有刀辊或模头的模具式涂布机(die coater)等涂布装置将混合剂浆料涂布到正极集电体上,热风干燥后获得正极活性物质层。

[0228] 最后,用辊压机等来压缩成型正极活性物质层。此时,也可以重复数次加热。

[0229] 此处,在正极集电体的双面上形成正极活性物质层。此时,双面部的活性物质涂布长度也可以不一致。

[0230] 接下来,使用与上述的锂离子二次电池用负极10相同的作业程序,在负极集电体上形成负极活性物质层制作负极。

[0231] 制作正极及负极时,在正极及负极集电体的双面上形成各活性物质层。此时,任一电极中,双面部的活性物质涂布长度以也可不一致(图1)。

[0232] 接着,调整电解液。接着,利用超声波焊接等,向正极集电体安装正极引线32,并向负极集电体安装负极引线33。

[0233] 接着,正极与负极隔着隔膜积层、或卷绕来制作卷绕电极体31,并使其最外周部粘结保护胶带。接下来,成型卷绕体为扁平形状。

[0234] 接着,将卷绕电极体夹入折叠的膜状外装构件之间后,利用热融合法粘结外装构件35的绝缘部彼此,仅将一个方向设为解放状态,封入卷绕电极体。向正极引线、及负极引线与外装构件之间插入密接膜。

[0235] 从解放部投入规定量的上述调整的电解液,进行真空含浸。含浸后,利用真空热融合法使解放部粘结。

[0236] 如上所述地,可以制造层压膜型二次电池30。

[0237] [实施例]

[0238] 以下,示出实施例及比较例来更具体地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0239] (实施例1-1~实施例1-5)

[0240] 利用以下的程序,制作如图3所示的层压膜型锂二次电池30。

[0241] 首先制作正极。正极活性物质混合锂钴复合氧化物也就是 $\text{LiCoO}_2$  95质量份、正极导电助剂2.5质量份、正极粘结剂(聚偏氟乙烯:PVDF) 2.5质量份来作为正极混合剂。接着使正极混合剂分散于有机溶剂(N-甲基-2-吡咯烷酮:NMP)后成为糊状的浆料。接着用具有模头的涂布装置将浆料涂布到正极集电体的双面,用热风式干燥装置干燥。此时,正极集电体使用厚度 $15\mu\text{m}$ 者。最后用辊压进行压缩成型。

[0242] 接下来,制作负极。负极活性物质将混合金属硅与二氧化硅的原料导入反应炉,在10Pa的真空度的环境中气化后沉积于吸附板上,充分冷却后,取出沉积物用球磨机粉碎。

[0243] 调整粒径后,根据需要通过进行热解化学气相沉积(热解CVD)而用碳层覆盖。

[0244] 对制作的粉末,使用块体内改性装置20,在碳酸丙烯酯及碳酸乙烯酯的1:1混合溶剂(含有电解质盐 $1.3\text{mol/kg}$ )中,使用电化学法进行块体内改性。

[0245] 根据需要在碳酸环境下对所获得的材料进行干燥处理。

[0246] 接着,按照80:8:10:2的干燥重量比,将负极活性物质颗粒与负极粘结剂的前驱体、导电助剂1与导电助剂2混合后,用NMP稀释后成为糊状的负极混合剂浆料。此时,使用NMP作为聚酰胺酸的溶剂。

[0247] 接着,用涂布装置向负极集电体的双面涂布负极混合剂浆料后使其干燥。作为此

负极集电体,使用电解铜箔(厚度=15 $\mu\text{m}$ )

[0248] 最后,在真空环境中以400 $^{\circ}\text{C}$ 煅烧1小时。由此,形成负极粘结剂(聚酰亚胺)。

[0249] 接下来,混合溶剂(4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)、碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC))后,溶解电解质盐(六氟磷酸锂: $\text{LiPF}_6$ )制备电解液。此时将溶剂的组成按体积比设为FEC:EC:DMC=10:20:70,电解质盐的含量相对于溶剂设为1.2mol/kg。

[0250] 接下来,如以下所述地装配二次电池。

[0251] 首先向正极集电体的一端超声波焊接铝引线,向负极集电体焊接镍引线。

[0252] 接着将正极、隔膜、负极、隔膜按此顺序积层,获得纵向卷绕的卷绕电极体。将其卷止部分用PET保护胶带固定。隔膜使用积层膜12 $\mu\text{m}$ ,所述积层膜是由以多孔性聚丙烯为主要成分的膜,夹于以多孔性聚乙烯为主要成分的膜中。

[0253] 接着,将电极体夹于外装构件间后,除一边外,热融合外周边部彼此,收纳电极体于内部。外装构件使用积层有尼龙膜、铝箔、及聚丙烯膜的铝层压膜。

[0254] 接着,从开口部注入调整的电解液,在真空环境下含浸后,热融合并密封。

[0255] 此处,实施例1-1~实施例1-5中, $\text{SiO}_x$ 的x固定为0.9,使块体内所生成的Si/SiO<sub>2</sub>成分变化,使Si区域的峰值强度值A与SiO<sub>2</sub>区域的峰值强度值B的比:A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)变化。实施例1-1、实施例1-2、实施例1-3、实施例1-4、实施例1-5的A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)分别为0.8、1、1.5、2、3。

[0256] 此外,负极活性物质颗粒的中值粒径是4 $\mu\text{m}$ ,负极活性物质的利用X射线衍射所获得的由(111)结晶面所导致的衍射峰的半值宽(2 $\theta$ )是1.22 $^{\circ}$ ,负极活性物质的Si(111)微晶是7.21nm,负极活性物质颗粒中包含的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>。

[0257] 关于实施例1-1~实施例1-5,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0258] 对循环特性如下所述地进行检查。

[0259] 首先,为了电池稳定化在25 $^{\circ}\text{C}$ 的环境下,进行2次循环充放电,测量第2次循环放电容量。

[0260] 接着,进行充放电直至总循环数达到100次循环,测量每次放电容量。

[0261] 最后,用第2次循环的放电容量除第100次循环的放电容量,来计算容量维持率。

[0262] 另外,作为循环条件,以恒定电流密度2.5mA/cm<sup>2</sup>充电,直至达到4.2V,达到4.2V电压的阶段下,以4.2V恒定电压充电,直至电流密度达到0.25mA/cm<sup>2</sup>。此外,放电时以2.5mA/cm<sup>2</sup>的恒定电流密度放电,直至电压达到2.5V。

[0263] 关于初次充放电特性,计算初始效率(%)=(初次放电容量/初次充电容量) $\times$ 100。

[0264] 另外,环境及温度与检查循环特性时相同地,充放电条件按循环特性的0.2倍进行。

[0265] (比较例1-1~比较例1-4)

[0266] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。但是,比较例1-1~比较例1-4中,使A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)变化。比较例1-1、比较例1-2、比较例1-3、比较例1-4的A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)分别是0.1、0.3、0.5、0.65。

[0267] 此外,对于比较例1-1~比较例1-4,也与实施例1-1~实施例1-5相同地,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0268] 比较例1-1~比较例1-4、实施例1-1~实施例1-5的测量结果示于表1。

[0269] [表1]

[0270]

	A (Si) /B (SiO <sub>2</sub> )	容量维持率[%]	初始效率[%]
比较例1-1	0.1	60	46
比较例1-2	0.3	64	64
比较例1-3	0.5	66	66
比较例1-4	0.65	70	68
实施例1-1	0.8	80	70
实施例1-2	1	81	71
实施例1-3	1.5	82	73.5
实施例1-4	2	82	75
实施例1-5	3	82	75

[0271] 从表1可以得知,由<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图所获得的SiO<sub>2</sub>区域的峰值B变小,并可以获得高电池特性。

[0272] 通过将A (Si) /B (SiO<sub>2</sub>) 设为0.8以上,可以预先降低为Li反应区域的SiO<sub>2</sub>部,由此,电池初始效率提高,并且稳定的Li化合物存在于块体内或表面,从而可以抑制充放电带来的电池劣化。

[0273] (实施例2-1~实施例2-4)

[0274] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。但是,A (Si) /B (SiO<sub>2</sub>) 固定为2,使块体内氧量变化。此时,通过使气化起始材料的比率和气化温度变化,从而使沉积物的氧量变化。

[0275] 实施例2-1、实施例2-2、实施例2-3、实施例2-4的SiO<sub>x</sub>的x分别是0.5、0.7、1.2、1.6。

[0276] 对于实施例2-1~实施例2-4,与实施例1-1~实施例1-5相同地,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0277] (比较例2-1~比较例2-2)

[0278] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。但是,A (Si) /B (SiO<sub>2</sub>) 固定为2,使块体内氧量变化。此时,通过使气化起始材料的比率和气化温度变化,从而使沉积物的氧量变化。

[0279] 比较例2-1、比较例2-2的SiO<sub>x</sub>的x分别是0.3、1.8。

[0280] 此外,对比较例2-1~比较例2-2,也与实施例1-1~实施例1-5相同地,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0281] 比较例2-1~比较例2-2、实施例2-1~实施例2-4的测量结果示于表2。

[0282] 此外,SiO<sub>x</sub>的x是0.9的实施例1-4也示于表2。

[0283] [表2]

[0284]

	SiO <sub>x</sub> 的x	容量维持率[%]	初始效率[%]
比较例2-1	0.3	65	81

实施例2-1	0.5	80	77
实施例2-2	0.7	81	76
实施例1-4	0.9	82	75
实施例2-3	1.2	81	74
实施例2-4	1.6	81	74
比较例2-2	1.8	73	70

[0285] 从表2可以得知,氧不充分时( $x=0.3$ )初始效率虽然提高,但容量维持率显著恶化。另一方面,氧量较多时( $x=1.8$ )发生导电性的降低,容量维持率、及初始效率降低。

[0286] (实施例3-1~实施例3-12)

[0287] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)固定为2,SiO<sub>x</sub>的x固定为0.9,控制锂化合物制作时的电势、电流量、Li的插入离脱方法,并使所生成的含有物(锂化合物)的状态变化。

[0288] 此外,生成后调整气体环境,通过热干燥使含有物的状态变化,成为更稳定的材质。

[0289] 例如,Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>通过在二氧化碳环境下加热,被分为Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>与Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>。

[0290] 采用这些反应等,实现最佳块体状态,由此,实现容量维持率、及初始效率的提高。

[0291] 所获得的Li化合物能够用X射线光电子光谱(XPS)确认,例如,Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>是由532eV附近的键能所呈现,Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>是由530eV附近的键能所呈现。

[0292] 此外,所获得的Li化合物也能够用<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图确认。

[0293] 进一步,使所生成的含有物的结晶度变化。结晶化度能够用Li的插入、脱离后的非大气环境下的热处理来控制。

[0294] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例3-1~实施例3-12,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0295] 实施例3-1~实施例3-12的测量结果示于表3。

[0296] 此外,所生成的含有物为非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>的实施例1-4也示于表3。

[0297] [表3]

[0298]

	含有物	容量维持率 [%]	初始效率 [%]	半值宽
实施例 1-4	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	82	75	非晶质
实施例 3-1	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	82	75.5	非晶质
实施例 3-2	$\text{Li}_2\text{CO}_3$	82.5	75	非晶质
实施例 3-3	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	82.5	76	非晶质
实施例 3-4	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	83.5	76	非晶质
实施例 3-5	$\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$	84	76	非晶质
实施例 3-6	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$	84.5	76.5	非晶质
实施例 3-7	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	76	73	$0.15^\circ$
实施例 3-8	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	81	74	$0.2^\circ$
实施例 3-9	$\text{Li}_4\text{SiO}_4$	81.5	74.5	$1^\circ$
实施例 3-10	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	75.5	72	$0.4^\circ$
实施例 3-11	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	80.5	73	$0.75^\circ$
实施例 3-12	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	81	74	$1^\circ$

[0299] 从表3可以得知,所生成的锂化合物实际上期望为非晶质。原因在于,结晶化度高时会增加活性物质的电阻。

[0300] 此外,从表3可以得知,含有物是 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 时,表示结晶度的半值宽( $2\theta$ )优选为 $0.2^\circ$ 以上,含有物是 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 时,半值宽( $2\theta$ )优选为 $0.75^\circ$ 以上。

[0301] 另外,考虑到上述的结果,在以下实施例中,将锂化合物设为非晶质状态来制作二次电池。

[0302] 进一步,从表3可以得知,所生成的锂化合物是多个时,可以获得更良好的初期充放电特性。

[0303] (实施例4-1~实施例4-3)

[0304] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B( $\text{SiO}_2$ )固定为2, $\text{SiO}_x$ 的x固定为0.9,含有的锂化合物设为非晶质的 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、及 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,在块体改性处理中,生成Li化合物的同时控制电势、电流,此外,通过使用溶剂中的加温保持等,在活性物质表层进行氟化合物的生成。

[0305] 在实施例4-1、实施例4-2、及实施例4-3中,所生成的氟化合物分别是LiF、 $\text{LiPF}_6$ 分解物、及LiF+ $\text{LiPF}_6$ 分解物。

[0306] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例4-1~实施例4-3,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0307] 实施例4-1~实施例4-3的测量结果示于表4。

[0308] 此外,未生成氟化合物的实施例3-6也示于表4。

[0309] [表4]

[0310]

	被膜	覆盖率[%]	容量维持率[%]	初始效率[%]
--	----	--------	----------	---------

实施例3-6	无	-	84.5	76.5
实施例4-1	LiF	50	84.8	77.2
实施例4-2	LiPF <sub>6</sub> 分解物	50	84.7	77.0
实施例4-3	LiF+LiPF <sub>6</sub> 分解物	50	84.7	77.3

[0311] 从表4可以得知,通过形成由氟化合物所构成的被膜,尤其可以获得初始效率的提高,且活性物质的长期保存稳定性(也就是容量维持率)提高。

[0312] (实施例5-1~实施例5-9)

[0313] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)固定为2,SiO<sub>x</sub>的x固定为0.9,含有的锂化合物设为非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,活性物质表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,使活性物质的结晶性变化。

[0314] 实施例5-1、实施例5-2、实施例5-3、实施例5-4、实施例5-5、实施例5-6、实施例5-7、实施例5-8、及实施例5-9中,表示结晶性的半值宽(2 $\theta$ )分别是0.756°、0.796°、1.025°、1.271°、1.845°、2.257°、2.593°、10.123°、20.221°,Si(111)微晶分别是11.42nm、10.84nm、8.55nm、6.63nm、4.62nm、3.77nm、3.29nm、1.524nm、0nm。

[0315] 另外,在实施例5-9中,计算出半值宽为20°以上,然而使用分析软件拟合的结果,实际上无法获得峰。因而,实施例5-9中,实际上可称为非晶质。

[0316] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例5-1~实施例5-9,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0317] 实施例5-1~实施例5-9的测量结果示于表5。

[0318] [表5]

[0319]

	半值宽 2 $\theta$ [°]	Si(111)微晶 [nm]	容量维持率 [%]	初始效率[%]
实施例 5-1	0.756	11.42	82.1	75.1
实施例 5-2	0.796	10.84	82.4	75.2
实施例 5-3	1.025	8.55	83.1	75.0
实施例 5-4	1.271	6.63	85.3	77.3
实施例 5-5	1.845	4.62	85.4	77.3
实施例 5-6	2.257	3.77	85.6	77.4
实施例 5-7	2.593	3.29	86	77.4
实施例 5-8	10.123	1.524	86.5	77.4
实施例 5-9	20.221	0	86.7	77.4

[0320] 从表5可以得知,容量维持率及初次效率根据活性物质的结晶性而变化。

[0321] 尤其是,半值宽是1.2°以上、或Si(111)面所导致的微晶尺寸是7.5nm以下的低结晶性材料,可以获得更高容量维持率、及初始效率。

[0322] 其中,活性物质是非结晶时,可以获得最良好的特性。

[0323] (实施例6-1)

[0324] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)固定为2,

SiO<sub>x</sub>的x固定为0.9,含有的锂化合物设为非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是20.221。

[0325] 进一步,使<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图的Si区域的峰值变化。

[0326] 在实施例6-1中,负极活性物质颗粒的峰值在-70~-85ppm的范围内也就是一78ppm(图6)。

[0327] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例6-1,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0328] 实施例6-1的测量结果示于表6。

[0329] 此外,如图6所示,负极活性物质颗粒的<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图的Si区域的峰值是-87的实施例5-9,示于表6。

[0330] [表6]

[0331]

	半值宽 2θ [°]	Si 区域峰值 [ppm]	容量维持率 [%]	初始效率[%]
实施例 5-9	20.221	-87	86.7	77.4
实施例 6-1	20.221	-78	88.5	77.4

[0332] 从表6可以得知,通过使负极活性物质颗粒的<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图的Si区域的峰值在-70~-85ppm的范围内位移,容量维持率提高。

[0333] 因而,更期望为,负极活性物质颗粒的<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图的Si区域的峰值在-70~-85ppm的范围内。

[0334] 通常,<sup>29</sup>Si-固体核磁共振谱图的Si区域的峰是在-85ppm以下的区域获得,但是通过使Si-O-Si等的键角变化,可以位移到如上述范围的低磁场侧。也就是说,通过使Si的键角位移,实现了更稳定的块体状况。

[0335] (实施例7-1~实施例7-6)

[0336] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)固定为2, SiO<sub>x</sub>的x固定为0.9,含有的锂化合物设为非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是1.271。

[0337] 进一步,使负极活性物质颗粒的中值粒径变化。

[0338] 实施例7-1、实施例7-2、实施例7-3、实施例7-4、实施例7-5、及实施例7-6中,负极活性物质颗粒的中值粒径分别是0.1μm、0.5μm、1μm、10μm、20μm、及30μm。

[0339] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例7-1~实施例7-6,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0340] 实施例7-1~实施例7-6的测量结果示于表7。

[0341] 此外,负极活性物质颗粒的中值粒径是4μm的实施例5-4也示于表7。

[0342] [表7]

	D <sub>50</sub> [ $\mu$ m]	容量维持率 [%]	初始效率[%]
[0343] 实施例 7-1	0.1	81.6	70.5
实施例 7-2	0.5	84.6	73.5
实施例 7-3	1	85.3	76.8
实施例 5-4	4	85.3	77.3
实施例 7-4	10	84.6	77.3
实施例 7-5	20	83.1	74.2
实施例 7-6	30	80.6	71

[0344] 从表7可以得知,负极活性物质颗粒的中值粒径是 $0.5\mu\text{m}\sim 20\mu\text{m}$ 时,容量维持率及初始效率变得更高。

[0345] (实施例8-1~实施例8-7)

[0346] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)固定为2,SiO<sub>x</sub>的x固定为0.9,含有的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,负极活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2 $\theta$ )是1.271。

[0347] 进一步,向负极活性物质颗粒的表层部,使用热解CVD法成膜碳层。

[0348] 在实施例8-1、实施例8-2、实施例8-3、实施例8-4、实施例8-5、实施例8-6、及实施例8-7中,碳层的膜厚分别是1nm、100nm、200nm、500nm、1000nm、5000nm、7500nm,实施例8-1的覆盖率是60%,实施例8-2~实施例8-7覆盖率是80%。

[0349] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例8-1~实施例8-7,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0350] 实施例8-1~实施例8-7的测量结果示于表8。

[0351] 此外,负极活性物质颗粒的表层部上不形成碳层的实施例5-4也示于表8。

[0352] [表8]

[0353]

	C层	C层膜厚 [nm]	C层覆盖率 [%]	容量维持率 [%]	初始效率 [%]
实施例 5-4	无	-	-	85.3	77.3
实施例 8-1	有	1	60	86.0	77.3
实施例 8-2	有	100	80	86.5	77.6
实施例 8-3	有	200	80	86.6	77.7
实施例 8-4	有	500	80	86.7	77.7
实施例 8-5	有	1000	80	86.8	77.7
实施例 8-6	有	5000	80	86.8	77.6
实施例 8-7	有	7500	80	86.8	77.4

[0354] 从表8可以得知,碳层的膜厚是1nm以上可以获得导电性的提高,因此可以使电池特性(容量维持率及初始效率)提高。

[0355] 但是,如果碳层的膜厚比7000nm厚,电池设计上,电池容量会降低,因此,如果考虑到电池容量及电池特性,更期望为1nm~5000nm。

[0356] (实施例9-1~实施例9-4)

[0357] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)固定为2,SiO<sub>x</sub>的x固定为0.9,含有的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,负极活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是1.271。

[0358] 进一步,将负极活性物质颗粒的表层部的碳层的膜厚设为100nm,使覆盖率变化。

[0359] 实施例9-1、实施例9-2、实施例9-3、及实施例9-4中,碳层的覆盖率分别是20%、30%、50%、及90%。

[0360] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例9-1~实施例9-4,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0361] 进一步,对碳层的覆盖率是80%的实施例8-2、实施例9-1~实施例9-4,检查负荷特性。

[0362] 此处,负荷特性为,以每负极单位面积的放电电流0.25mA/cm<sup>2</sup>来进行放电时的容量,除以以每负极单位面积的放电电流2mA/cm<sup>2</sup>来进行放电时的容量。

[0363] 实施例8-2、实施例9-1~实施例9-4的测量结果示于表9。

[0364] [表9]

[0365]

	C层覆盖率 [%]	负荷特性[%]	容量维持率 [%]	初始效率[%]
实施例 9-1	20	85	86.0	77.3
实施例 9-2	30	90	86.5	77.6
实施例 9-3	50	93	86.6	77.7
实施例 8-2	80	96	86.5	77.6
实施例 9-4	90	97	86.7	77.7

[0366] 从表9可以得知,使碳层的覆盖率增加时,电池负荷特性尤其提高。尤其,如果覆盖率是30%以上,负荷特性所获得的维持率超过90%,因此,期望为碳层的覆盖率是30%以上。

[0367] (实施例10-1~实施例10-3)

[0368] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)设为2,SiO<sub>x</sub>的x设为0.9,含有的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,负极活性物质的表层用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是1.271。

[0369] 进一步,将负极活性物质颗粒的表层部的碳层的膜厚设为100nm,其覆盖率设为80%,使覆盖负极活性物质的表层的LiF层的覆盖率变化。

[0370] 实施例10-1、实施例10-2、及实施例10-3中,LiF层的覆盖率分别是20%、30%、及70%。

[0371] 此处,表层的氟化合物的覆盖率是通过如图4所示的TEM-EDX的映射照片计算出。以下说明覆盖率的算出方法。

[0372] 首先,向铜箔表面涂布粘合剂后,在其粘合剂上撒上粉体样品(负极活性物质颗粒)。

[0373] 接着,利用真空蒸镀法向粉体样品的表面沉积铂。

[0374] 接着,利用集束离子束(FIB:Focused Ion Beam)法,向铂的表面沉积钨后,进一步以加速电压=30kV进行薄膜加工。

[0375] 最后,利用高角度散射暗场扫描(High Angle Annular Dark Fields Scanning)TEM(加速电压=200kV),观察负极活性物质颗粒的剖面。

[0376] 通过以图像观察确认颗粒并进行EDX(Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy,能量色散X射线光谱仪)的分析,来掌握覆盖颗粒表层的氟化合物的状态。

[0377] 与碳层的覆盖率相同地,可以通过颗粒的外周、及覆盖其颗粒的氟化合物的长度的比来算出氟化合物的覆盖率。

[0378] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例10-1~实施例10-3,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0379] 实施例10-1~实施例10-3的测量结果示于表10。

[0380] 此外,LiF层的覆盖率是50%的实施例8-2也示于表10。

[0381] [表10]

[0382]

	LiF层覆盖率[%]	容量维持率[%]	初始效率[%]
实施例10-1	20	85.8	77.1
实施例10-2	30	86.4	77.5
实施例8-2	50	86.5	77.6
实施例10-3	70	86.5	77.9

[0383] 从表10可以得知,氟化合物层的覆盖率提高后,容量维持率及初始效率提高。如果覆盖率是30%以上,可以获得更良好的容量维持率及初始效率。

[0384] (实施例11-1~实施例11-3)

[0385] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)设为2,SiO<sub>x</sub>的x是0.9,含有的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,负极活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是1.271。

[0386] 此外,将负极活性物质颗粒的表层部的碳层的膜厚设为100nm,其覆盖率设为80%。

[0387] 进一步,使负极集电体含有C(碳)及S(硫),使其含量变化。

[0388] 实施例11-1、实施例11-2、及实施例11-3中,负极集电体的C及S的含量分别是200ppm、100ppm、及50ppm。

[0389] 对实施例11-1~实施例11-3、及负极集电体中不含有C及S的实施例8-2,检查充电时的负极电极的变形的有无。

[0390] 实施例11-1~实施例11-3、及实施例8-2的评价结果示于表11。

[0391] [表11]

[0392]

	负极集电体Cu中的C、S含量[ppm]	电极变形
--	---------------------	------

实施例8-2	-	有
实施例11-1	200	有
实施例11-2	100	无
实施例11-3	50	无

[0393] 从表11可以得知,使负极集电体含有碳和硫100ppm以下,能够抑制充电时的负极电极的变形。

[0394] (实施例12-1~实施例12-7)

[0395] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)设为2,SiO<sub>x</sub>的x设为0.9,含有的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,负极活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是1.271。

[0396] 此外,将负极活性物质颗粒的表层部的碳层的膜厚设为100nm,其覆盖率设为80%。

[0397] 进一步,使用各种粘结剂,作为负极粘结剂。

[0398] 实施例12-1、实施例12-2、实施例12-3、实施例12-4、实施例12-5、实施例12-6、及实施例12-7中,负极粘结剂分别是聚偏氟乙烯、芳纶、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、碳化聚酰亚胺、聚乙烯、及聚马来酸。

[0399] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例12-1~实施例12-7,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0400] 实施例12-1~实施例12-7的测量结果示于表12。

[0401] 此外,负极粘结剂是聚酰亚胺的实施例8-2也示于表12。

[0402] [表12]

[0403]

	负极粘结剂	容量维持率[%]	初始效率[%]
实施例8-2	聚酰亚胺	86.5	77.6
实施例12-1	聚偏氟乙烯	85.6	78.2
实施例12-2	芳纶	86.5	78.0
实施例12-3	聚丙烯酸	86.5	78.2
实施例12-4	聚丙烯酸锂	86.6	78.3
实施例12-5	碳化聚酰亚胺	86.6	78.0
实施例12-6	聚乙烯	85.6	78.0
实施例12-7	聚马来酸	85.5	78.0

[0404] 从表12可以得知,用作为负极粘结剂记载于表中的材料来进行评价,结果为,记载于表中的任一负极粘结剂,可以获得良好的容量维持率及初期特性。

[0405] (实施例13-1~实施例13-5)

[0406] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)设为2,SiO<sub>x</sub>的x是0.9,含有的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,负极活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是1.271。

[0407] 此外,将负极活性物质颗粒的表层部的碳层的膜厚设为100nm,其覆盖率设为80%。

[0408] 进一步,使用各种方法,作为硅类材料的块体内改性方法。

[0409] 实施例13-1、实施例13-2、实施例13-3、实施例13-4、及实施例13-5中,改性方法分别是短路法、电势/电流控制+Li插入法、热掺杂法、真空蒸镀法、及重复3次电势/电流控制+Li插入后部分离脱法的方法。

[0410] 此处,电势/电流控制+Li插入法是指以下方法:使用如图5所示的块体内改性装置20,一边控制供给至Li源21的电势/电流,一边将Li插入块体内。

[0411] 此外,电势/电流控制+Li插入后部分离脱法是指以下方法:使用如图5所示的块体内改性装置20,一边控制供给至Li源21的电势/电流,一边将Li插入块体内后,一边控制电势/电流一边部分离脱插入的锂。

[0412] 此外,短路法是指以下方法:将Li源21与粉末容纳容器25电性短路,不进行电势控制和电流控制,使用Li源21与粉末容纳容器25之间产生的电势差,插入Li。

[0413] 此外,热掺杂法是指以下方法:混合硅材料与Li金属、或Li化合物,进行热处理。

[0414] 此外,真空蒸镀法是指以下方法:在减压到 $10^{-2}$ Pa以下的真空腔室内,使用电阻加热法使Li金属、或碳酸锂等加热气化,并将此蒸汽向硅类材料的粉末喷雾。

[0415] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例13-1~实施例13-5,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0416] 实施例13-1~实施例13-5的测量结果示于表13。

[0417] 此外,改性方法是电势/电流控制+Li插入后部分离脱法的实施例8-2也示于表13。

[0418] [表13]

[0419]

	改性方法	容量维持率 [%]	初始效率 [%]
实施例 8-2	电势/电流控制+Li 插入后部分离脱法	86.5	77.6
实施例 13-1	短路法	78.5	73.0
实施例 13-2	电势/电流控制+Li 插入法	83.0	75.0
实施例 13-3	热掺杂法	75.0	74.0
实施例 13-4	真空蒸镀法	80.0	74.0
实施例 13-5	电势/电流控制+Li 插入后部分离脱法, 3 次	87.0	78.0

[0420] 从表13可以得知,作为块体内改性法,期望为电势/电流控制+Li插入后部分离脱法。此外更期望为,多次进行插入/脱离。

[0421] 另一方面可以得知,热掺杂法不是被改性为更优质的活性物质的方法。

[0422] 此外可以得知,真空蒸镀法不会形成均匀的改性,因此,不及电势/电流控制+Li插入后部分离脱法。

[0423] (实施例14-1~实施例14-7)

[0424] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,  $A(\text{Si})/B(\text{SiO}_2)$  设为2,  $\text{SiO}_x$  的  $x$  是0.9, 含有的锂化合物是非晶质的  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ 、及  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , 负极活性物质的表层以50%的覆盖率使用  $\text{LiF}$  覆盖。此外, 负极活性物质的结晶性的半值宽 ( $2\theta$ ) 是1.271。

[0425] 进一步, 使用各种形态, 作为硅类材料的块体内改性形态。

[0426] 在实施例14-1、及实施例14-3~实施例14-7中, 作为改性方法, 只使用电势/电流控制+ $\text{Li}$ 插入后部分离脱法, 在实施例14-2中, 作为改性方法, 使用真空蒸镀法。

[0427] 此外, 在实施例14-1, 实施例14-2中, 以利用蒸镀直接在铜箔上形成  $\text{SiO}$  膜的状态, 作为改性形态, 进行块体内改性; 在实施例14-3中, 以利用热解CVD(也就是通过在将硅氧烷与氩气导入真空腔室的状态下, 加热到650℃以上, 来热解并析出到基板上后成膜的方法)直接在铜箔上形成  $\text{SiO}$  的状态, 作为改性形态, 进行块体内改性。

[0428] 进一步, 在实施例14-4中, 将未改性的硅材料涂布到电极上后, 进行块体内改性; 在实施例14-5~实施例14-7中, 将碳材料与未改性的硅材料混合涂布到电极上后, 进行块体内改性。

[0429] 实施例14-5中, 以硅材料50质量%、碳材料50质量%进行混合涂布; 实施例14-6中, 以硅材料30质量%、碳材料70质量%进行混合涂布; 实施例14-7中, 以硅材料15质量%、碳材料85质量%进行混合涂布。

[0430] 与实施例1-1~实施例1-5相同地, 对实施例14-1~实施例14-7, 检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0431] 实施例14-1~实施例14-7的测量结果示于表14。

[0432] 此外, 改性方法是电势/电流控制+ $\text{Li}$ 插入后部分离脱法, 且作为改性形态以粉末状态进行块体内改性的实施例8-2也示于表14。

[0433] [表14]

[0434]

	改性方法	改性形态	容量维持率 [%]	初始效率 [%]
实施例 8-2	电势/电流控制+ Li 插入后部分离脱	粉末状态	86.5	77.6
实施例 14-1	电势/电流控制+ Li 插入后部分离脱	蒸镀 SiO	88.0	80.0
实施例 14-2	真空蒸镀法	蒸镀 SiO	85.0	78.0
实施例 14-3	电势/电流控制+ Li 插入后部分离脱	CVD-SiO	86.0	79.0
实施例 14-4	电势/电流控制+ Li 插入后部分离脱	SiO <sub>x</sub> 涂布	87.5	84.0
实施例 14-5	电势/电流控制+ Li 插入后部分离脱	SiO <sub>x</sub> 50 wt%+ 碳材料 50 wt%涂 布	89.0	85.0
实施例 14-6	电势/电流控制+ Li 插入后部分离脱	SiO <sub>x</sub> 30 wt%+ 碳材料 70 wt%涂 布	91.0	85.0
实施例 14-7	电势/电流控制+ Li 插入后部分离脱	SiO <sub>x</sub> 15 wt%+ 碳材料 85 wt%涂 布	93.0	86.0

[0435] 从表14可以得知,通过利用蒸镀直接在铜箔上作成SiO膜并使用电化学法进行改性,容量维持率、及初始效率提高;通过利用热解CVD直接在铜箔上作成SiO膜并使用电化学法进行改性,初始效率提高。

[0436] 此外,通过将未改性的硅材料涂布到电极后使用电化学法进行改性,容量维持率、及初始效率提高。

[0437] 尤其,通过将碳材料与未改性硅材料混合涂布到电极后使用电化学法进行改性,能够选择性对硅材料进行改性,发挥碳材料本来的特性,且通过硅材料,电池能量密度能够提高,碳材料的比例增加,同时容量维持率、及初始效率提高。

[0438] 硅材料以比碳材料高的对Li电势来与Li反应,因此,通过Li易于进入硅材料的电势来进行电势控制,能够选择性地Li插入至硅材料,由此,使用电势控制的改性有效。

[0439] (实施例15-1~实施例15-7)

[0440] 与实施例1-1~实施例1-5相同地制作二次电池。其中,A(Si)/B(SiO<sub>2</sub>)设为2,SiO<sub>x</sub>的x是0.9,含有的锂化合物是非晶质的Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>、及Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>,负极活性物质的表层以50%的覆盖率使用LiF覆盖。此外,负极活性物质的结晶性的半值宽(2θ)是1.271。

[0441] 此外,将负极活性物质颗粒的表层部的碳层的膜厚设为100nm,其覆盖率设为80%。

[0442] 进一步,作为硅类材料的块体内改性方法,使用电势/电流控制+Li插入后部分离

脱法,作为改性形态使用粉末涂布。

[0443] 并且,使用各种源,作为改性源(Li源)。

[0444] 实施例15-1、实施例15-2、实施例15-3、实施例15-4、实施例15-5、实施例15-6、及实施例15-7中,分别使用锂金属、氯化锂、碳酸锂、氧化锂、橄榄石型铁锂、含Ni锂复合氧化物、及含Mn锂复合氧化物,作为改性源。

[0445] 与实施例1-1~实施例1-5相同地,对实施例15-1~实施例15-7,检查二次电池的循环特性及初次充放电特性。

[0446] 实施例15-1~实施例15-7的测量结果示于表15。

[0447] 此外,作为改性源,使用钴酸锂的实施例8-2也示于表15。

[0448] [表15]

[0449]

	改性源 (Li 源)	容量维持率 [%]	初始效率[%]
实施例 8-2	钴酸锂	86.5	77.6
实施例 15-1	Li 金属	86.2	78.0
实施例 15-2	氯化锂	85.8	77.7
实施例 15-3	碳酸锂	86.0	77.6
实施例 15-4	氧化锂	85.9	77.5
实施例 15-5	橄榄石型铁锂	86.0	78.0
实施例 15-6	含 Ni Li 复合氧化物	86.0	77.9
实施例 15-7	含 Mn Li 复合氧化物	85.5	77.8

[0450] 从表15可以得知,在表中记载的任一改性源中可以获得良好的容量维持率及初期特性。

[0451] 因而,改性源并无特别限定,但在考虑制造制程时,期望为更稳定的物质。

[0452] 比起锂金属更期望为锂复合氧化物,期望为例如钴酸锂、橄榄石型铁锂。

[0453] 其中,橄榄石型铁锂由于充电电势较低,工业上能够低成本化,且输出特性也良好,因此尤其期望。

[0454] 此外具有以下优点:通过锂复合氧化物在重复超规定的锂的插入-脱离后,与含锂复合物质混合,进行热处理,能够进行再利用。

[0455] 另外,锂复合氧化物实际上与电池等级大为劣化的正极材类似,作为改性源使用时,尤其是电池特性即便较低也被容许。

[0456] 另外,本发明并不限定于上述实施方式。上述实施方式为例示,具有与本发明的权利要求书所述的技术思想实质相同的结构并发挥相同作用效果的技术方案,均包含在本发明的技术范围内。

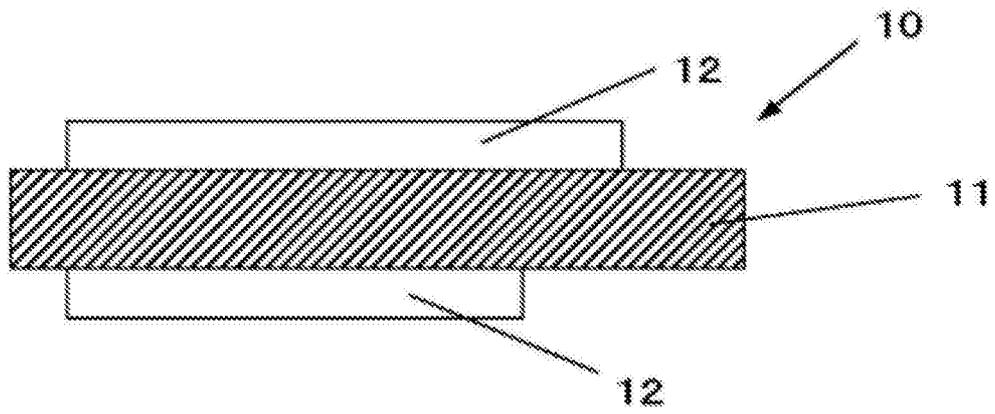


图1

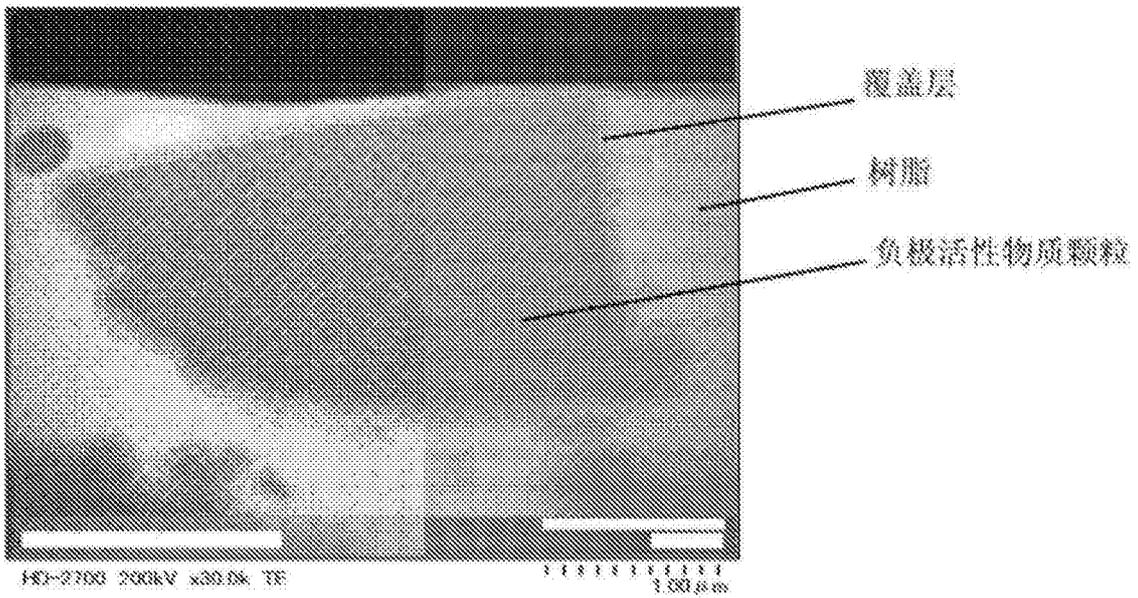


图2

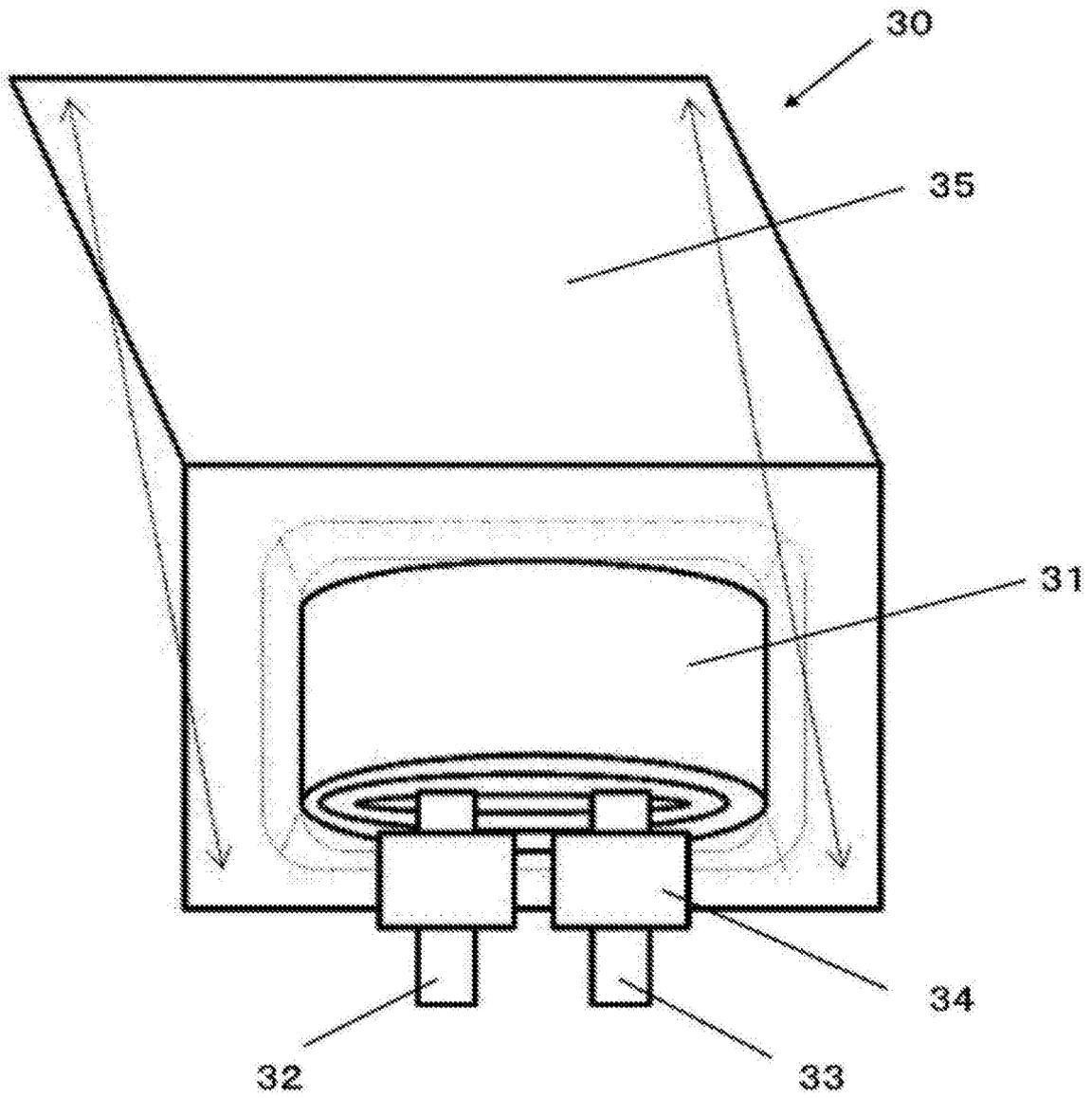


图3

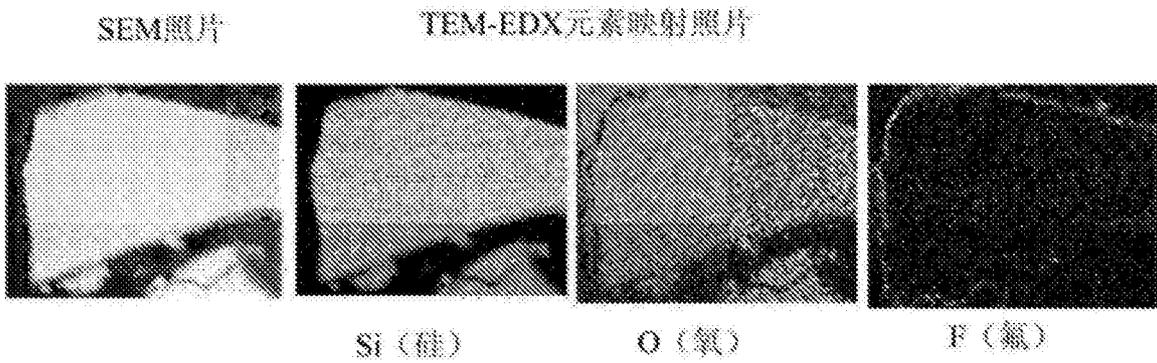


图4

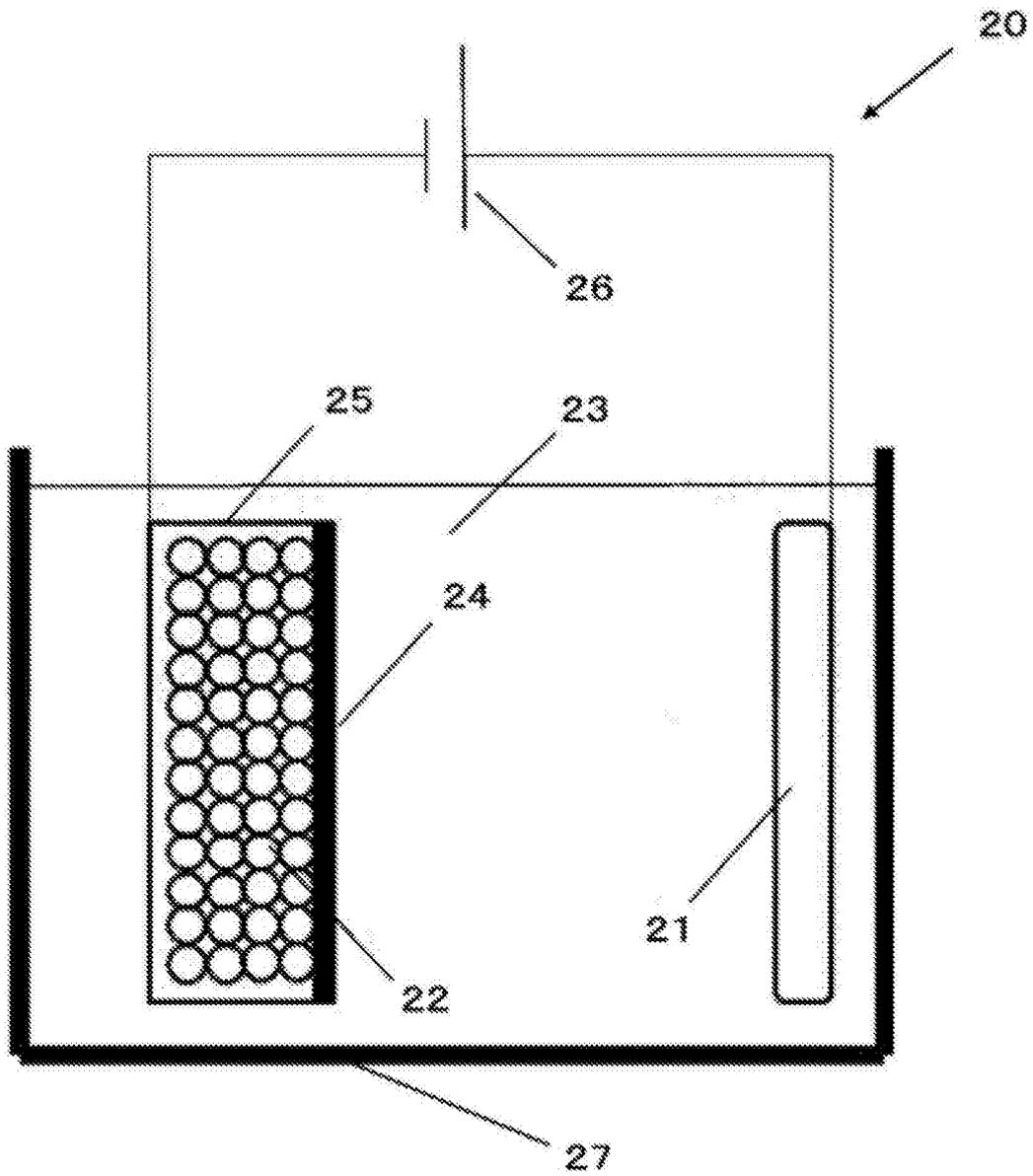


图5

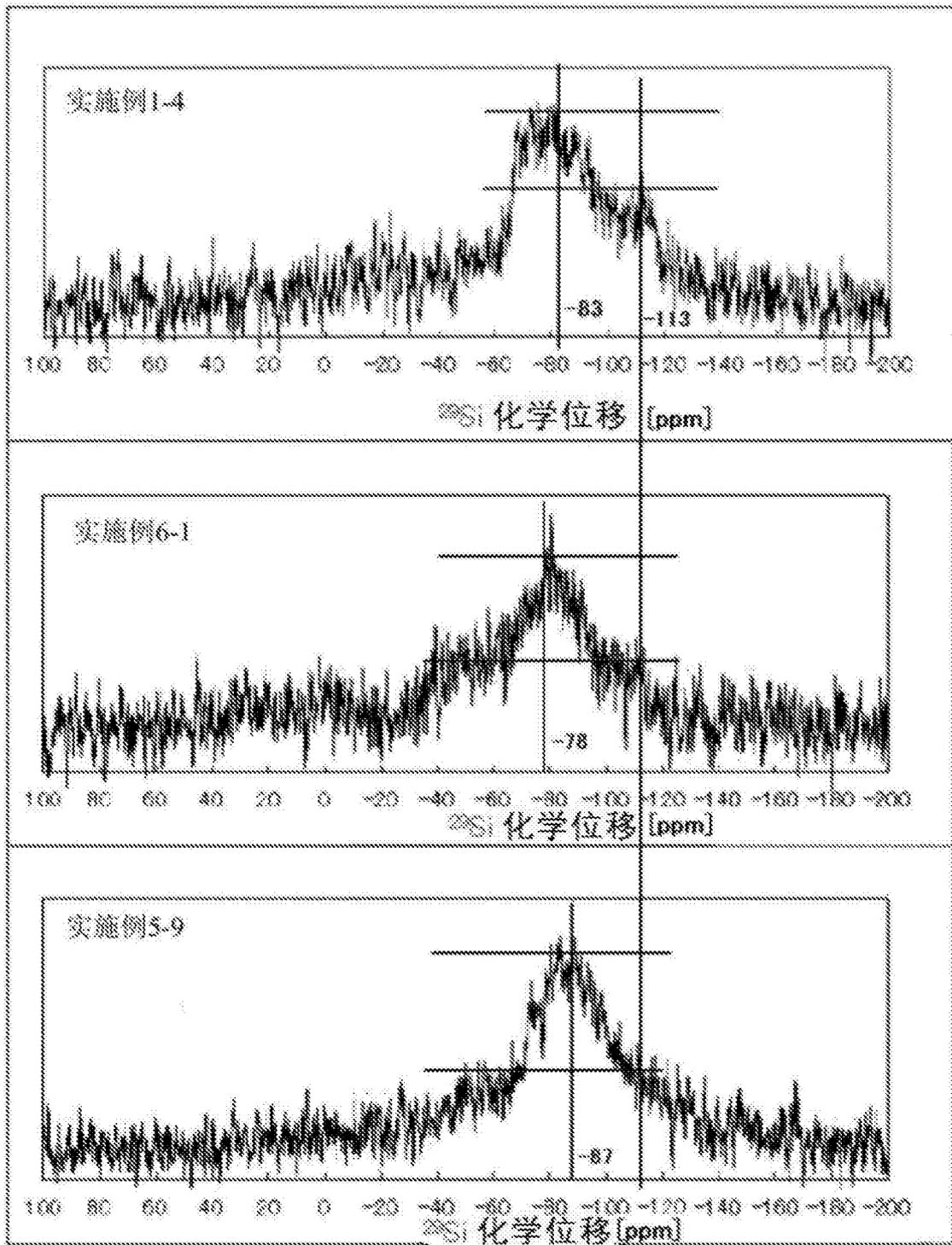


图6