



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103222092 B

(45) 授权公告日 2016. 05. 18

(21) 申请号 201180053949. 2

(22) 申请日 2011. 11. 07

(30) 优先权数据

2010-250223 2010. 11. 08 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2013. 05. 08

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2011/075564 2011. 11. 07

(87) PCT国际申请的公布数据

W02012/063765 JA 2012. 05. 18

(73) 专利权人 古河电气工业株式会社

地址 日本东京

专利权人 古河电池株式会社

(72) 发明人 西久保英郎 西村健 谷俊夫

幡谷耕二 岛田道宏 久保田昌明

阿部英俊 江黑高志

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

代理人 刘宗杰 钟锦舜

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/1395(2006. 01)

H01M 4/36(2006. 01)

H01M 4/42(2006. 01)

H01M 4/46(2006. 01)

H01M 10/052(2006. 01)

H01M 10/0567(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1691371 A, 2005. 11. 02,

CN 1768438 A, 2006. 05. 03,

JP 特开平 11-242954 A, 1999. 09. 07,

CN 1770512 A, 2006. 05. 10,

审查员 梁锦娟

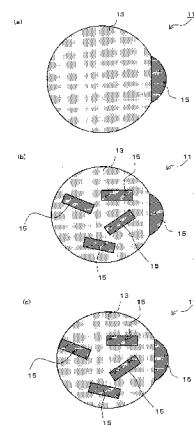
权利要求书2页 说明书22页 附图24页

(54) 发明名称

非水电解质二次电池

(57) 摘要

本发明的课题在于提供实现了高容量与良好的循环特性的非水电解质二次电池。其解决手段是一种非水电解质二次电池,其特征在于,负极的负极活性物质包含元素X与元素M、且由至少具有作为Si的单体或固溶体的第1相、及作为Si与元素M形成的化合物的第2相的纳米尺寸粒子构成,所述元素X是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的至少1种元素,所述元素M是选自由第4~11族的过渡金属元素组成的组中的至少1种元素,电解液含有分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物。



1. 一种非水电解质二次电池,其特征在于,其具有能够嵌入及脱嵌锂离子的正极、能够嵌入及脱嵌锂离子的负极、及配置于所述正极与所述负极之间的隔板,并且,将所述正极、所述负极和所述隔板设置在具有锂离子传导性的非水电解液中,其中,

所述负极的负极活性物质包含含有元素X的平均粒径为2nm~500nm的第1粒子、及含有元素M的平均粒径为2nm~10 μ m的第2粒子,

所述元素X是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的1种元素,

所述元素M是选自由第4~11族的过渡金属元素组成的组中的至少1种元素,

所述第1粒子由所述元素X的单体或固溶体构成,

所述第2粒子由所述元素M的单体或化合物构成,

并且,所述电解液含有0.1重量%~10重量%的分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物作为添加剂,

所述第1粒子的表面距所述第2粒子的表面在1 μ m以内。

2. 一种非水电解质二次电池,其特征在于,其具有能够嵌入及脱嵌锂离子的正极、能够嵌入及脱嵌锂离子的负极、及配置于所述正极与所述负极之间的隔板,并且,将所述正极、所述负极和所述隔板设置在具有锂离子传导性的非水电解液中,其中,

所述负极的负极活性物质由包含元素X及元素M的平均粒径为2nm~500nm的纳米尺寸粒子构成,

所述元素X是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的1种元素,

所述元素M是选自由第4~11族的过渡金属元素组成的组中的至少1种元素,

所述纳米尺寸粒子至少具有作为所述元素X的单体或固溶体的第1相、及作为所述元素M的单体或化合物的第2相,

并且,所述电解液含有0.1重量%~10重量%的分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物作为添加剂,

所述纳米尺寸粒子的所述第1相与所述第2相二者暴露于外表面,且藉由界面接合,所述第1相的外表面为大致球面状。

3. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池,其中,所述纳米尺寸粒子进一步包含元素M',其是选自由Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、将Ce及Pm除外的镧系元素、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir组成的组中的至少1种元素,

所述元素M'为与构成所述第2相的所述元素M的种类不同的元素;

并进一步具有作为所述元素M'的单体或化合物的另一第2相。

4. 根据权利要求2所述的非水电解质二次电池,其中所述纳米尺寸粒子进一步包含元素X',其是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的至少1种元素,

并进一步具有作为所述元素X'的单体或固溶体的第3相。

5. 根据权利要求4所述的非水电解质二次电池,其中,所述第3相藉由界面与所述第1相及所述第2相中的至少一者接合。

6. 根据权利要求1所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1粒子为权利要求2所述的纳米尺寸粒子。

7. 根据权利要求1或2所述的非水电解质二次电池,其中,所述分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物为选自由氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯及其衍生物、和碳酸乙

烯亚乙酯组成的组中的至少1种。

8.根据权利要求1~3中的任一项所述的非水解电解质二次电池,其中,所述分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物为碳酸亚乙烯酯。

9.根据权利要求1~3中的任一项所述的非水解电解质二次电池,其中,所述元素M为Fe和/或Ni。

10.根据权利要求4所述的非水解电解质二次电池,其中,所述元素X'为Sn。

11.根据权利要求1或2所述的非水解电解质二次电池,其中,所述负极通过将至少包含负极活性物质、导电材料及粘结材料的涂布液涂布于集电体并干燥而形成。

非水电解质二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种非水电解质二次电池,特别是涉及一种高容量且循环特性优异的非水电解质二次电池。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池主要使用于便携式机器,伴随着使用机器的小型化及多功能化而被要求高容量化。然而,现在所使用的锂离子二次电池的负极活性物质的人造石墨或天然石墨等碳系材料的理论容量为372mAh/g,不能期待容量增大至其以上。

[0003] 因此,提出了使用理论容量更大的硅(Si)及锡(Sn)等金属材料或其氧化物材料的负极(例如参照专利文献1),虽然其受到了注目,但这些材料虽在初期的数次循环程度显示非常高的容量,但通过重复充放电发生因活性物质的膨胀收缩而引起的微粉化,并且负极活性物质从集电体脱落,因此存在循环特性非常差的问题。

[0004] 于是,提出了如下方法:通过利用机械化学法混合Si或Sn等能够嵌入Li的成分、及不会嵌入Li的Cu或Fe等成分,从而抑制因充放电循环造成的劣化(例如参照专利文献2)。

[0005] 另一方面,作为电极的制法,提出了如下方法:利用CVD法、溅镀法、蒸镀法或电镀法来将这些材料的薄膜形成于集电体上(例如专利文献3)。进而,作为使利用该方法来形成的电极表面的覆膜稳定的方法,提出了在电解液中添加具有不饱和键的环状碳酸酯的方法(例如专利文献4)。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:日本特开平07-29602号公报

[0009] 专利文献2:日本特开2005-78999号公报

[0010] 专利文献3:日本特开平11-135115号公报

[0011] 专利文献4:日本特开2004-171877号公报

发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 然而,专利文献2中记载的发明难以以纳米尺寸等级均匀分散各成分,特别是作为负极材料的期待被实用化的硅因充放电时的体积变化大,而容易发生破裂,无法充分防止循环特性的劣化。

[0014] 此外,专利文献3及专利文献4中记载的发明虽然通过利用CVD法、溅镀法、蒸镀法、或电镀法形成负极活性物质层,可以一定程度抑制循环特性的劣化,但是负极活性物质层的厚度仅能形成薄的薄膜电极,因在构成锂二次电池时活性物质量不足而难以实用化。进而,专利文献4中记载的发明虽然通过在薄膜电极的活性物质层的表面形成坚固的皮膜来抑制电解液的分解,可以抑制循环特性的劣化,但是采用利用涂布法来形成活性物质层的以往的涂布型电极无法得到抑制效果。

[0015] 本发明是鉴于上述问题而完成的,其目的在于得到实现了高容量与良好的循环特性的非水电解质二次电池。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本申请发明人为了达成上述目的而进行了深入研究,结果发现,通过使用主要具有锂嵌入性的纳米尺寸等级的负极活性物质,可以抑制负极活性物质的微粉化。进而发现,通过嵌入锂的第1相与不嵌入锂的第2相藉由界面而接合,可以抑制因充放电造成的第1相的体积膨胀。此外还发现,在使用此种纳米尺寸的负极活性物质以涂布法在电极上形成负极活性物质层的情况下,通过使电解质包含具有不饱和键的能够还原聚合的有机物,从而在负极活性物质层的表面形成稳定的皮膜,抑制电解液的分解。然后终于发现,此种皮膜的形成取决于负极所包含的物质的电子配置,而能够显示出更有效且多样化的负极活性物质的形态。本发明基于这些发现而完成。

[0018] 即,本发明提供以下发明。

[0019] (1)一种非水电解质二次电池,其特征在于,其具有能够嵌入及脱嵌锂离子的正极、能够嵌入及脱嵌锂离子的负极、及配置于所述正极与所述负极之间的隔板,并且,将所述正极、所述负极和所述隔板设置在具有锂离子传导性的非水电解液中,其中,所述负极的负极活性物质包含含有元素X的第1粒子、及含有元素M的第2粒子,所述元素X是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的至少1种元素,所述元素M是选自由第4~11族的过渡金属元素组成的组中的1种元素,所述第1粒子由所述元素X的单体或固溶体构成,所述第2粒子由所述元素M的单体或化合物构成,并且,所述电解液含有分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物。

[0020] (2)根据(1)所述的非水电解质二次电池,其中,所述第1粒子的平均粒径为2nm~500nm,所述第2粒子的平均粒径为2nm~10 μ m。

[0021] (3)根据(1)所述的非水电解质二次电池,其中,所述负极中,所述第1粒子的表面距所述第2粒子的表面在1 μ m以内。

[0022] (4)一种非水解电解质二次电池,其特征在于,其具有能够嵌入及脱嵌锂离子的正极、能够嵌入及脱嵌锂离子的负极、及配置于所述正极与所述负极之间的隔板,并且,将所述正极、所述负极和所述隔板设置在具有锂离子传导性的非水电解液中,其中,所述负极的负极活性物质由包含元素X及元素M的纳米尺寸粒子构成,所述元素X是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的1种元素,所述元素M是选自由第4~11族的过渡金属元素组成的组中的至少1种元素,所述纳米尺寸粒子至少具有作为所述元素X的单体或固溶体的第1相、及作为所述元素M的单体或化合物的第2相,并且,所述电解液含有分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物。

[0023] (5)根据(4)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述纳米尺寸粒子的所述第1相与所述第2相二者暴露于外表面,且藉由界面接合,所述第1相的外表面为大致球面状。

[0024] (6)根据(4)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述纳米尺寸粒子的平均粒径为2nm~500nm。

[0025] (7)根据(4)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述纳米尺寸粒子进一步包含元素M',其是选自由Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、镧系元素(将Ce及Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir组成的组中的至少1种元素,所述元素M'为与构成

所述第2相的所述元素M的种类不同的元素;并进一步具有作为所述元素M'的单体或化合物的另一第2相。

[0026] (8)根据(4)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述纳米尺寸粒子进一步包含元素X',其是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的至少1种元素,并进一步具有作为所述元素X'的单体或固溶体的第3相。

[0027] (9)根据(8)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述第3相藉由界面与所述第1相及所述第2相中的至少一者接合。

[0028] (10)根据(1)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述第1粒子为(4)所述的纳米尺寸粒子。

[0029] (11)根据(1)或(4)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物为选自由氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯及其衍生物、和碳酸亚乙酯组成的组中的至少1种。

[0030] (12)根据(11)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物的添加量为电解质重量的0.1重量%~10重量%。

[0031] (13)根据(1)或(4)所述的非水解电解质二次电池,其中,所述负极通过将至少包含负极活性物质、导电材料及粘结材料的涂布液涂布于集电体并干燥而形成。

[0032] 发明效果

[0033] 根据本发明,可以得到实现了高容量与良好的循环特性的非水电解质二次电池。

附图说明

[0034] 图1为显示本发明的非水电解质二次电池的一示例的截面示意图。

[0035] 图2为显示第1实施方式的负极活性物质的构成的一示例的示意图。

[0036] 图3的(a)~(c)为第2实施方式的纳米尺寸粒子的概略截面图。

[0037] 图4的(a)、(b)为第2实施方式的纳米尺寸粒子的概略截面图。

[0038] 图5的(a)、(b)为第2实施方式的纳米尺寸粒子的概略截面图。

[0039] 图6的(a)~(c)为第3实施方式的纳米尺寸粒子的概略截面图。

[0040] 图7的(a)~(b)为第3实施方式的纳米尺寸粒子的概略截面图。

[0041] 图8为显示本发明的纳米尺寸粒子的制造装置的图。

[0042] 图9为显示用于制造本发明的负极的混合器的图。

[0043] 图10为显示用于制造本发明的负极的涂布机的图。

[0044] 图11为实施例1的纳米尺寸粒子的XRD解析结果。

[0045] 图12的(a)为实施例1的纳米尺寸粒子的BF-STEM照片、(b)为实施例1的纳米尺寸粒子的HAADF-STEM照片。

[0046] 图13的(a)为实施例1的纳米尺寸粒子在第1观察处的HAADF-STEM照片、(b)~(c)为同一视野的EDS图谱。

[0047] 图14的(a)为实施例1的纳米尺寸粒子在第2观察处的HAADF-STEM照片、(b)~(c)为同一视野的EDS图谱。

[0048] 图15为Fe与Si的二元体系状态图。

[0049] 图16为实施例2的纳米尺寸粒子的XRD解析结果。

- [0050] 图17的(a)、(b)为实施例2的纳米尺寸粒子的STEM照片。
- [0051] 图18的(a)为实施例2的纳米尺寸粒子在第1观察处的HAADF-STEM照片、(b)~(d)为同一视野的EDS图谱。
- [0052] 图19的(a)为实施例2的纳米尺寸粒子在第2观察处的HAADF-STEM照片、(b)~(d)为同一视野的EDS图谱。
- [0053] 图20为实施例3的纳米尺寸粒子的XRD解析结果。
- [0054] 图21的(a)为实施例3的纳米尺寸粒子的BF-STEM照片、(b)为同一视野的HAADF-STEM照片。
- [0055] 图22的(a)~(c)为实施例3的纳米尺寸粒子的高分辨率TEM照片。
- [0056] 图23的(a)为实施例3的纳米尺寸粒子的HAADF-STEM图、(b)~(c)为同一视野的EDS图谱。
- [0057] 图24为实施例4的纳米尺寸粒子的XRD解析结果。
- [0058] 图25的(a)为实施例4的纳米尺寸粒子的BF-STEM照片、(b)为实施例4的纳米尺寸粒子的HAADF-STEM照片。
- [0059] 图26的(a)~(b)为实施例4的纳米尺寸粒子的HAADF-STEM照片。
- [0060] 图27的(a)为实施例4的纳米尺寸粒子的HAADF-STEM照片、(b)~(e)为同一视野的EDS图谱。
- [0061] 图28的(a)为实施例4的纳米尺寸粒子的EDS图谱、(b)为同一视野的HAADF-STEM照片。
- [0062] 图29的(a)为实施例4的纳米尺寸粒子的HAADF-STEM照片、(b)为在(a)中的第1处的EDS分析结果、(c)为在(a)中的第2处的EDS分析结果、(d)为在(a)中的第3处的EDS分析结果。
- [0063] 图30为显示实施例及比较例的非水电解质二次电池的循环数与放电容量维持率的关系的图。

具体实施方式

- [0064] 以下基于附图详细说明本发明的实施方式。
- [0065] (1. 非水电解质二次电池的构成)
- [0066] 首先,参照图1说明本发明一实施方式的非水电解质二次电池。
- [0067] 本发明的非水电解质二次电池1具有能够嵌入及脱嵌锂离子的正极3、能够嵌入及脱嵌锂离子的负极5、及配置于正极3与负极5之间的隔板7,并且正极3、负极5、及隔板7设置于具有锂离子传导性的非水系电解液8中。
- [0068] 本发明的特征在于,在负极5中,作为活性物质,使用由容易嵌入特征性构成的锂离子的元素形成的粒子,且对应此负极使用的电解液8含有在分子内具有不饱和键且能够还原聚合的有机物。
- [0069] (2. 负极)
- [0070] (2-1. 第1实施方式的负极活性物质A的构成)
- [0071] 对此,边参照图2边说明本发明的负极活性物质的第1实施方式。图2为显示负极活性物质的构成的一示例的示意图,负极活性物质包含含有元素X的第1粒子9、及含有元素M

的第2粒子10。

[0072] 第1粒子9可以由元素X的单体形成,也可以由以元素X为主成分的固溶体形成。此处,元素X选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的1种元素。此外,以元素X“为主成分”是指元素X的比例为50原子%以上、更优选为70原子%以上。在第1粒子9为元素X的固溶体的情况下,元素X与形成固溶体的元素可以从在所述元素X的组中举出的元素中选择,但也可以选择其外者。元素X为容易嵌入锂的元素,故第1粒子9也可以嵌入锂。另外,第1粒子9基本上可以为大致球状,至于其它各种方式的方案则容后详述。

[0073] 此外,第1粒子9中,从锂离子的嵌入特性的方面出发,元素X优选为Si。在该情况下,通过向硅添加磷或硼,可以提高硅的导电性。可以使用铟或镓来代替磷,也可以使用砷来代替硼。通过提高第1粒子9的硅的导电性,负极5的内部电阻变小,能够流通大电流,可以显示良好的高效率特性。

[0074] 第2粒子10可以由元素M的单体形成,也可以由以元素M为主成分的化合物所形成。此处,元素M为选自周期表的第4~11族的过渡金属元素组成的组中的至少1种元素,例如第4~11族的过渡金属元素中的稳定的元素,具体为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au等。这些元素M为不易嵌入锂的元素。对于与元素M形成化合物的元素无特别限制,也可以为所述的元素X。第2粒子10几乎不显示锂嵌入特性,可根据元素M的比例、形成化合物的元素,来调整锂嵌入特性。此外,化合物可以含有各种合金、金属间化合物、氧化物等。

[0075] 并且,本发明中,第2粒子10由元素M的单体或化合物形成,因此在d电子轨道存在有2个以上的多个电子。例如,Ti、Fe、Ni的最外层电子配置为Ti:3d[2]4s[2]、Fe:3d[6]4s[2]、Ni:3d[8]4s[2],在d电子轨道上分别有2个、6个、8个电子。可以认为,通过在此种负极活性物质中存在多个d电子,借助其电子的相互作用,后述的非水系电解液8中所包含的在分子内具有不饱和键且能够还原聚合的有机物发生聚合,从而促进保护负极5的皮膜的形成。此外,例如,与使用Ti作为元素M的情况相比,在使用Fe或Ni的作为元素M的情况下,可确认到促进了覆膜的形成,因此可预测到d电子轨道的电子数多者为优选。

[0076] 在这样的本发明的负极活性物质中,如图2中的A所示,第1粒子9与第2粒子10配置成最接近的第1粒子9与第2粒子10的表面间距离在1 μ m以内。在距离A的1 μ m以内,是第1粒子9与第2粒子10的界面的电子的相互作用可及的范围,为电双层的厚度程度的距离。通过在第1粒子9的元素X嵌入锂时,同时对第2粒子10的元素M供给电子,从而非水系电解液8中所包含的在分子内具有不饱和键且能够还原聚合的有机物发生聚合。进一步,若第1粒子与第2粒子的距离在1 μ m以内,则第1粒子除了被生成于自身表面的还原产物所包覆以外,第2粒子所生成的更稳定的还原产物吸附于第1粒子表面而包覆表面,由此电解质的分解得以抑制。

[0077] 此外,第1粒子9的平均粒径优选为2nm~500nm,更优选为2nm~300nm、进一步优选为50nm~200nm。依据霍尔-佩奇(Hall-Petch)定律,若粒子尺寸小则屈服应力高,因此如果纳米尺寸粒子的平均粒径为2nm~500nm左右,则粒子尺寸、屈服应力大,不易因充放电而发生微粉化。另外,若平均粒径小于2nm,则合成纳米尺寸粒子后使用变困难,若平均粒径大于500nm,则粒子尺寸过大,无法得到充分的屈服应力,因此不优选。

[0078] 而第2粒子10可以不考虑微粉化的影响,因此其平均粒径可以为2nm~10 μ m。以2nm

为下限的理由是,因为该值是与上述第1粒子9的情况同样地在使用上没有困难的目标值,以10 μm 为上限的理由是,因为在将电极活性物质涂布于集电体时造成活性物质的浓淡不均而使循环特性降低。此外,若第2粒子10变得过大,则每单位重量的表面积会变小,且催化作用也变小,因此,想要得到效果时需要大量的第2粒子10,从而导致电池整体重量增加,从该方面考虑,第2粒子10的粒子尺寸以小为优选。

[0079] 这样的本发明的负极5中,相对于第1粒子9的第2粒子10的比例,可以在利用第1粒子9可确保所期望的锂嵌入量的范围内任意设定,作为大致标准,相对于构成第1粒子9的X的原子数,优选为1%~30%,进一步优选为7%~10%。如果原子数小于1%,则无法得到充分的负极表面上的成膜效果、以及与充放电时附带的负极的体积变化的抑制效果。如果原子数大于30%,则有无法确保充分的锂嵌入量的可能性,因此不优选。

[0080] (2-2. 负极活性物质A的效果)

[0081] 根据第1实施方式的负极,除了嵌入锂的第1粒子9之外,还包含不嵌入锂的第2粒子10,可以借助该第2粒子10的催化作用,在负极活性物质层的表面有效地形成后述的非水系电解液8所包含的在分子内具有不饱和键且能够还原聚合的有机物的稳定的覆膜,从而使负极活性物质稳定,能防止电解质材料分解,可以得到循环特性优良的负极。

[0082] 此外,在作为负极活性物质,除了导电性较低的第1粒子9之外还具有包含导电性高的元素M的第2粒子10的情况下,负极5整体的导电率飞跃式上升。也就是说,即使导电助剂少也是具有导电性负极活性物质,从而能够形成高容量的电极,且可以成为高倍率特性优良的负极活性物质。特别是,通过使用导电性高的Fe或Cu等金属元素作为第2粒子10,可以得到与仅为硅纳米粒子的情况等相比导电性更优良的负极活性物质。

[0083] 进一步,作为负极活性物质,除了第1粒子9以外还包含第2粒子,第1粒子9在嵌入锂时体积膨胀,与此相对,第2粒子10不嵌入锂,因而可以抑制负极整体体积变化。由此,即使嵌入锂,也可以缓和负极的体积膨胀所伴随的歪曲,抑制循环特性时的放电容量的降低。

[0084] (2-3. 第2实施方式的负极活性物质B的构成)

[0085] 接着,对本发明的负极活性物质的第2实施方式进行说明。图3为显示构成本发明的负极5的负极活性物质的纳米尺寸粒子11的概略截面图。纳米尺寸粒子11包含元素X与元素M。

[0086] 与上述的第1实施方式相同,元素X为选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In、Zn组成的组中的1种元素。元素X为容易嵌入锂的元素。

[0087] 此外,元素M为选自由第4~11族的过渡金属元素组成的组中的至少1种元素,例如为第4~11族的过渡金属元素中稳定的元素,具体为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au等。这些元素M为不易嵌入锂的元素。

[0088] 并且,本发明中的纳米尺寸粒子11至少具有第1相13与第2相15。

[0089] 第1相13可以是元素X的单体,也可以是以Si为主成分的固溶体。此外,第1相13可以是结晶质也可以是非晶质。与元素X形成固溶体的元素可以从元素X的组中所举出的元素以外者中选择。该第1相13能够嵌入锂。第1相13一旦嵌入锂而合金化后,脱离锂进行去合金化则成为非晶质。

[0090] 此外,第2相15可以是元素M的单体、或者也可以是以元素M为主成分的化合物。该第2相15几乎不嵌入锂。并且,如上所述,由于元素M在d电子轨道存在有2个以上的多个电

子,因而可以促进保护负极5的皮膜的形成,提高循环特性。

[0091] 如果元素X与元素M为能形成化合物的组合,则第2相15可以由作为元素X与元素M的化合物的 MX_Y 等形成。另一方面,如果元素X与元素M为无法形成化合物的组合,则第2相15可以为元素M的单体或固溶体等。

[0092] 例如,在元素X为Si、元素M为Cu的情况下,第2相15可以由作为元素M与元素X的化合物的一硅化二铜形成。例如,在元素X为Si、元素M为Ag或Au的情况下,第2相15可以由元素M的单体或以元素M为主成分的固溶体等形成。

[0093] 此外,在元素X为Si的情况下,Si与元素M能形成以 MX_Y ($1 < Y \leq 3$)表示的化合物。作为这样的化合物,例如具体可以例示 $FeSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、或 $NiSi_2$ ($Y=2$)、 Rh_3Si_4 ($Y=1.33$)、 Ru_2Si_3 ($Y=1.5$)、 Sr_3Si_5 ($Y=1.67$)、 Mn_4Si_7 或 Tc_4Si_7 ($Y=1.75$)、 $IrSi_3$ ($Y=3$)等。此处,Si与元素M的合计中所占的元素M的原子比率优选为0.01~25%。若该原子比率为0.01~25%,则可以在使用纳米尺寸粒子11作为负极活性物质时,兼顾循环特性与高容量。另一方面,若低于0.01%,则无法抑制纳米尺寸粒子11在嵌入锂时的体积变化,若超过25%则会特别使高容量的优点消失。

[0094] 并且,纳米尺寸粒子11例如图3所示,第1相13与第2相15两者暴露于纳米尺寸粒子11的外表面,并且藉由界面相互接合。第1相13与第2相15的界面呈平面或曲面。此外,界面也可以为阶梯状。第1相13的外表面为大致球面状。第1相13与第2相15的接合部的界面形状成为圆形或椭圆形。通过在因嵌入锂而膨胀的第1相13上存在不嵌入锂的第2相15,可以抑制因锂嵌入所产生的第1相13的膨胀。

[0095] 另外,第1相13的外表面为大致球面状,是指除与第1相13和第2相15接触的界面以外的第1相13的表面以大体上平滑的曲面构成,换言之,是指在第1相13与第2相15接触处中将尖部(日文:先)除外,第1相13为球形或椭圆形。球或椭圆球的词汇表达并不是指几何学上严密的球形与椭圆球形。其是与如以利用破碎法形成的粒子的形状为代表的、在表面有角的形状不同的形状。

[0096] 此外,如图3(b)所示的纳米尺寸粒子11那样,作为元素M的单体或化合物的第2相15也可以分散于第1相13中。第2相15被第1相13所覆盖。与暴露于外表面的第2相15同样,第2相15几乎不嵌入锂。此外,如图3(c)所示,被第1相13覆盖的第2相15的一部分可以露出于表面。也就是说,不一定需要第2相15的周围全部由第1相13覆盖着,也可以由第1相13仅覆盖第2相15周围的一部分。

[0097] 此外,图3(b)中,在第1相13中虽分散着多个第2相15,但也可以单一的第2相15包含在内。

[0098] 如图4(a)所示的第2相15'那样,由于元素M的单体或化合物的晶体的稳定性等的影响,有时形成多面体形状。

[0099] 进一步,如图4(b)所示的纳米尺寸粒子11那样,可以在第1相13上具有多个第2相15。例如,在粒子的制造过程中,可以考虑到如下情况:元素M的比例少、气体状态或液体状态时的元素M彼此的冲突频率变少的情况;由于第1相13及第2相15的熔点的关系、润湿性、以及冷却速度的影响等,第2相15分散于第1相13表面并接合的情况。

[0100] 在第1相13上具有多个第2相15的情况下,第1相13与第2相15的界面的面积变大,从而可以进一步抑制第1相13的膨胀收缩。此外,第2相15由于导电率比第1相13高,因而以

第2相15促进电子的移动,纳米尺寸粒子11变得在各纳米尺寸粒子11具有多个集电点。因此,具有多个第2相15的纳米尺寸粒子11变成具有高粉体导电率的负极材料,能减少导电助剂,可以形成高容量的负极。进而,可以得到高倍率特性优良的负极。

[0101] 在包含选自由可选择元素M的组中的2种以上元素作为元素M的情况下,有时在作为某一个元素M与元素X的化合物的第2相15中以固溶体或化合物形式含有另一个元素M。也就是说,即使在纳米尺寸粒子中包含选自由可选择元素M的组中的2种以上元素的情况下,有时如后述的元素M'那样,不形成其他的第2相19。例如在元素X为Si、一个元素M为Ni、另一个元素M为Fe的情况下,有时Fe以固溶体形式存在于NiSi₂中。此外,在用EDS进行观察时,既有Ni的分布与Fe的分布大致相同的情况,又有不同的情况,从而另一个元素M有时均匀地被包含在第2相15中,也有时部分被包含在第2相15中。

[0102] 此外,纳米尺寸粒子除了元素M之外还可以包含元素M'。元素M'为选自由Cu、Fe、Co、Ni、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Ba、镧系元素(将Ce及Pm除外)、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir组成的组中的至少1种元素,为与构成所述第2相的元素M不同种类的元素。

[0103] 图5(a)所示的纳米尺寸粒子17包含元素M与元素M',除了作为元素M的单体或化合物的第2相15之外,还有另一第2相19。例如,在第1相13的一端有第2相15、在另一端有另一第2相19,纳米尺寸粒子17可以具有在大球的表面接合两个小球的形状。另一第2相19为元素M'的单体或化合物,与第2相15同样地几乎不嵌入锂。此外,纳米尺寸粒子17也可以包含由元素M与元素M'所构成的固溶体(未图示)。例如可以举出如下情况等:第2相15为Si与Fe的化合物,另一第2相19为Si与Co的化合物,元素M与元素M'所形成的固溶体为Fe与Co的固溶体。

[0104] 此外,如图5(b)所示,作为元素M的单体或化合物的第2相15、作为与元素M'的单体或化合物的另一第2相19也可以分散于第1相13中。另外,图5(a)及(b)虽然示出从可选择元素M及元素M'的元素的组中选出2种元素的情况的范例,但也可以选择3种以上元素。

[0105] 另外,在像这样从元素M及元素M'的组中选择2种以上元素的情况下,相对于元素X与元素M及元素M'的组的元素的合计,元素M及元素M'的组的元素的合计的原子比率也优选为0.01~30%。

[0106] 此外,本发明中,优选第1相13主要为晶体硅,第2相15为晶体硅化物。此外,第1相13更优选为添加了磷或硼的Si。可通过添加磷或硼来提高硅的导电性。可以使用镓或铟来代替磷,也可以使用砷来代替硼。通过提高第1相13的硅的导电性,从而使用了这样的纳米尺寸粒子的负极的内部电阻变小,能流通大电流,具有良好的高倍率特性。

[0107] 进而,在本发明中,纳米尺寸粒子11及17、后述的21的平均粒径优选为2~500nm、更优选为50~200nm。依据霍尔-佩奇定律,若粒子尺寸小则屈服应力高,因此如果纳米尺寸粒子的平均粒径为2~500nm,则粒子尺寸充分小、屈服应力充分大,不易因充放电而发生微粉化。另外,若平均粒径小于2nm,则合成纳米尺寸粒子后使用变困难,若平均粒径大于500nm,则粒子尺寸过大,屈服应力不充分。

[0108] 此外,由于微粒通常凝聚存在,因而纳米尺寸粒子的平均粒径在此是指一次粒子的平均粒径。对于粒子的计测而言,合并使用电子显微镜(SEM)的图像信息与动态光散射亮度计(DLS)的体积基准中值粒径。平均粒径可以预先由SEM图像确认粒子形状、以图像解析(例如旭化成Engineering制“Azokun”注册商标)求取粒径;或者将粒子分散于溶剂、利用

DLS(例如、大冢电子制DLS-8000)来测定等。若微粒分散充分而未凝聚,则以SEM与DLS可以得到大致相同的测定结果。此外,此处,在纳米尺寸粒子的形状为如乙炔黑那样高度发达的结构形状的情况下,也以一次粒径定义平均粒径,可以由SEM照片的图像解析求取平均粒径。

[0109] 另外,在纳米尺寸粒子11或17的最表面也可以结合有氧。这是因为,若将纳米尺寸粒子取出到空气中,则空气中的氧会与纳米尺寸粒子表面的元素反应。也就是说,纳米尺寸粒子11或17的最表面可具有厚度为0.5~15nm左右的无定形层,特别是在第1相主要为晶体硅的情况下等,也可以具有氧化膜层。

[0110] (2-4. 负极活性物质B的效果)

[0111] 根据第2实施方式,除了嵌入锂的第1相13之外还具有含有元素M的第2相15,因此与第1实施方式同样地,可以借助该第2相15的催化作用,在负极活性物质层的表面有效地形成有机物的稳定的覆膜,能够防止电解质材料的分解,提高循环特性。

[0112] 此外,第1相13在嵌入锂时体积膨胀,但是第2相15不嵌入锂,因而可以抑制与第2相15相接的第1相13的膨胀。也就是说,第1相13即使欲嵌入锂使体积膨胀,第2相15也难以膨胀,因而第2相15发挥如楔或销的效果,抑制纳米尺寸粒子11或17整体的膨胀。因此,与不具有第2相15的粒子相比,具有第2相15的纳米尺寸粒子11或17在嵌入锂时不易膨胀,在脱嵌锂时恢复力起作用而容易回到原本的形状。因此,根据本发明,纳米尺寸粒子11或17即使嵌入锂,也可以缓和体积膨胀所伴随的歪曲,抑制循环特性时的放电容量降低。

[0113] 进一步,根据第2实施方式,纳米尺寸粒子11或17不易膨胀,因此即使将纳米尺寸粒子拿出到大气中,也不易与大气中的氧反应。另一方面,仅具有任一方相的纳米尺寸粒子若在不保护表面的情况下放置于大气中,则会从表面与氧反应,由表面往粒子内部进行氧化,因此使纳米尺寸粒子整体氧化。然而,在将本发明的纳米尺寸粒子11或17放置于大气中的情况下,虽粒子最表面与氧反应,但纳米尺寸粒子整体不易膨胀,因此氧不易侵入内部,而难以氧化达到纳米尺寸粒子的中心部。因此,通常的金属纳米粒子因比表面积大而容易氧化、产生发热或体积膨胀,但是本发明的纳米尺寸粒子11或17不需要以有机物或金属氧化物进行特别的表面涂布,可以在大气中以粉体原样使用。这样的特征在工业上利用价值大。

[0114] 此外,根据第2实施方式,第2相15包含元素M,因此导电性高,即使具有包含导电性低的元素X的第1相13作为主相,纳米尺寸粒子11或17整体的导电率也飞跃式上升。若换个看法,纳米尺寸粒子11或17等同于在各个纳米尺寸粒子具有纳米等级的集电点的结构,即使导电助剂少也成为具有导电性的负极材料,能形成高容量的电极,并且能得到高倍率特性优良的负极活性物质。特别是通过在第2相15中使用导电性高的Fe或Cu等金属元素,与单独的硅纳米粒子的情况等相比,可得到导电性优良的负极活性物质。

[0115] 此外,对于在第1相13中包含第2相15的纳米尺寸粒子11、在第1相13中包含第2相15与另一第2相19的纳米尺寸粒子17而言,第1相13的较多部分与不嵌入锂的相相接,可以更有效地抑制第1相13的膨胀。其结果,纳米尺寸粒子17能以少量的元素M发挥抑制体积膨胀的效果,可以有效增加能够嵌入锂的Si等元素X的量,容量高且提高循环特性。

[0116] 具备暴露于外表面的第2相15与另一第2相19二者的纳米尺寸粒子17不但具有与上述同样的效果,而且纳米等级的集电点增加,集电性能有效地得以提高。若添加2种以上

的元素M及元素M'的组的元素,则生成2种以上化合物,这些化合物容易相互分离因而不同的化合物容易进行分离,因此集电点容易增加,从而更优选。

[0117] (2-5.第3实施方式的负极活性物质C的构成)

[0118] 进一步对本发明的负极5的第3实施方式的纳米尺寸粒子21进行说明。以下实施方式中对与第2实施方式完成同一方式的要素标示相同编号,并避免重复说明。

[0119] 图6为构成本发明的负极5的负极活性物质的纳米尺寸粒子21的概略截面图。如图6(a)所示,纳米尺寸粒子21与前述相同,除了第1相13、及第2相15之外,进一步具有第3相23。第3相23包含元素X',其是选自由Si、Sn、Al、Pb、Sb、Bi、Ge、In及Zn组成的组中的至少1种元素,为与元素X不同种类的元素。这些元素X'为易嵌入锂的元素。第3相23可以为元素X'的单体,也可以为以元素X'为主成分的固溶体。与元素X'形成固溶体的元素可以为从可选择元素X'的组中选出的元素,也可以为所述组中未举出的元素。第3相23能够嵌入锂。

[0120] 第1相13、第2相15、及第3相23全部暴露于外表面,第1相13、第2相15、及第3相23的外表面可以为大致球形状。第2相15与第1相13接合、第3相23藉由界面与第1相13与第2相15中的至少一者相互接合。例如,在第1相13的一端有第2相15,在另一端有第3相23,纳米尺寸粒子21可以具有在大球表面与二个小球接合的形状。第3相23与第1相13的界面显示平面或曲面。另一方面,如图7(a)所示,第2相15与第3相23也可以藉由界面接合。

[0121] 对于这样的纳米尺寸粒子21,若考虑负极活性物质的锂嵌入特性及导电性等,则例示有例如第1相13为Si、第2相15为Si与Fe的化合物、第3相23为Sn等。

[0122] 此外,如图6(b)所示的纳米尺寸粒子21那样,作为元素M的单体或化合物的第2相15、及作为元素X'的单体或固溶体的第3相23也可以分散于第1相13中。此外,也可以元素X'与元素M的化合物的相(未图示)进行分散。这些相15、23虽被第1相13所覆盖,但如图6(c)所示,一部分的相15、23也可以暴露于表面。也就是说,不需要一定要以第1相13覆盖分散于第1相13中的相15、23的全部周围,也可以第1相13仅覆盖周围的一部分。此外,在第1相13中可以分散有多个相,例如可以分散有第2相15、第3相23、作为元素X'与元素M的化合物的相中的任一者。

[0123] 此外,第3相23的界面以外的表面的形状如图6(a)所示的第3相23那样,可以为表面大致平滑的球面,并且如图7(b)所示的第3相23'那样,也可以为多面体形状。多面体形状是在纳米尺寸粒子11、17或21藉由第3相23接合后、剥离而产生的。

[0124] 此外,第1相13及第3相23可通过包含氧来抑制与锂反应的位置。虽然在包含氧时容量减少,但可抑制嵌入锂所伴随的体积膨胀。氧的添加量z在例如为 XO_z 、 $X'O_z$ 时,优选 $0 < z < 1$ 的范围。如果z为1以上,则元素X及元素X'的Li嵌入位置被抑制,容量大幅下降。

[0125] 在纳米尺寸粒子包含元素X、元素X'、元素M、及元素M'的情况下,关于它们的合计中所占的元素M及元素M'的原子比率,根据与上述相同的理由,优选为0.01~25%左右。若该原子比率为0.01~25%,则在使用纳米尺寸粒子21作为负极活性物质时,可兼顾循环特性与高容量。

[0126] 此外,关于本发明的纳米尺寸粒子21的构成,可考虑其他的各种方式。例如,可以在第1相13的表面具有多个第3相23。此外,例如,纳米尺寸粒子21可进一步含有2种以上的元素X'。例如,第2种元素X'为选自由所述元素X'的组中的1种元素,为与第1种元素X'不同种类的元素。例如,作为元素X,可以使用硅,并且,作为元素X',可以使用锡、铝。元素X'可以

以单体或固溶体形式形成另一第3相,也可以形成与元素M及元素M'等的化合物。另一第3相与第3相23同样,外表面为球面状,可暴露于纳米尺寸粒子21的外表面。此外,作为元素X'与元素M的化合物的相也可以分散于第1相13或第3相23中。进一步,纳米尺寸粒子21除了元素M之外还可以包含元素M'。

[0127] 像这样,纳米尺寸粒子21可根据元素X、X'的组的元素、元素M的组的元素、及元素M'的组的元素的各种组合包含多种组成的化合物、固溶体的相。这样的相可暴露于纳米尺寸粒子21的表面,或者也可以分散于第1相13或其它任意相中。

[0128] 另外,在纳米尺寸粒子21的最表面也可以结和有氧。这是因为,若将纳米尺寸粒子取出到空气中,则空气中的氧会与纳米尺寸粒子21表面的元素反应。也就是说,纳米尺寸粒子21的最表面可具有厚度为0.5~15nm左右的无定形层,特别是在第1相主要为晶体硅的情况下等,也可以具有氧化膜层。

[0129] (2-6. 负极活性物质C的效果)

[0130] 根据第3实施方式,可以得到与第2实施方式所得的效果相同的效果。但是,根据第3实施方式,第1相13在嵌入锂时体积膨胀,第3相23也在嵌入锂时膨胀。然而,在第1相13与第3相23中,嵌入锂的电化学的电位不同,因此,一个相优先嵌入锂,在一个相体积膨胀时,另一个相的体积膨胀会相对变少,从而因另一个相而这一个相不易体积膨胀。因此,与没有第3相23时的粒子相比,具有第1相13与第3相23的纳米尺寸粒子21在嵌入锂时不易膨胀。因此,根据第3实施方式,纳米尺寸粒子21即使嵌入锂也能抑制体积膨胀,从而抑制循环特性时的放电容量的降低。

[0131] (2-7. 负极活性物质的其它方式)

[0132] 此外,作为本发明的负极活性物质,上述负极活性物质A中的第1粒子9也可以使用上述负极活性物质B及C的纳米尺寸粒子。通过这样做,负极活性物质A可进一步得到与负极活性物质B及C同样的效果。

[0133] 更进一步,作为本发明的负极活性物质,可考虑如下物质,其利用例如铜、锡、锌、银、镍或碳包覆上述负极活性物质A~C中的第1粒子9、纳米尺寸粒子11、17、21的表面的至少一部分。包覆的厚度例示为0.01~0.5 μ m的范围。例如,这样的构成也可以理解为,图5所示的纳米尺寸粒子17中,选择Cu作为元素M',作为元素M'的单体的另一第2相19并不与第1相13的表面接合,而以覆盖第1相13及第2相15的形态(未图示)存在。

[0134] 通过像这样负极活性物质的表面被导电性良好的材料所包覆,即使不使用导电助材等,也可提高负极整体导电性,并改善循环特性。此外,由于负极活性物质的表面被包覆着,因而可以抑制硅等的氧化。通过包覆表面,在充放电所产生的体积变化方面上也耐性提高。

[0135] (2-8. 纳米尺寸粒子的制造方法)

[0136] 此处说明纳米尺寸粒子的制造方法。

[0137] 纳米尺寸粒子可以利用气相合成法来合成。特别是,将原料粉末等离子体化、加热至相当于1万K,其后冷却,由此可以制造纳米尺寸粒子。

[0138] 以下基于图8说明制造纳米尺寸粒子时所使用的制造装置的一具体例。图8所示的纳米尺寸粒子制造装置37中,在反应室39的上部外壁上缠绕有产生等离子体用的高频线圈46。对高频线圈46用高频电源47施加数MHz的交流电压。优选的频率为4MHz。另外,缠绕高频

线圈46的上部外壁形成由石英玻璃等构成的圆筒形的双层管,在其间隙中流过冷却水以防止等离子体所致的石英玻璃的熔融。

[0139] 此外,在反应室39的上部,设置有原料粉末供给口41以及保护气体供给口43。由原料粉末给料器供给的原料粉末42与运载气体45(氦、氩等稀有气体)一起通过原料粉末供给口41供给至等离子体49中。此外,保护气体44可通过保护气体供给口43供给至反应室39。另外,原料粉末供给口41不需要一定如图8所示那样设置于等离子体49的上部,也可以在等离子体49的横向上设置喷嘴。此外,也可以用冷却水水冷原料粉末供给口41。另外,供给至等离子体的纳米尺寸粒子的原料的性状不只限于粉末,也可以供给原料粉末的浆液或气体状的原料。

[0140] 反应室39发挥保持等离子体反应部的压力、抑制所制造的微粉末的分散的作用。反应室39为了防止等离子体所造成的损伤而予以水冷。此外,在反应室39的侧部连接有吸引管,在该吸引管的中途设置有用于捕集所合成的微粉末的过滤器51。连结反应室39与过滤器51的吸引管也用冷却水予以水冷。反应室39内的压力利用设置于过滤器51的下游侧的未图示的真空泵VP的吸引能力来调整。

[0141] 纳米尺寸粒子的制造方法为由等离子体经过气体、液体成为固体而使纳米尺寸粒子析出的由下而上的方法,在液滴阶段成为球状,从而第1相13与第2相15成为球状。另一方面,根据如破碎法或机械化学法那样的将大粒子变小的由上而下的方法,粒子的形状变得不平滑,与纳米尺寸粒子11的球形的形状大大不同。

[0142] 另外,若在原料粉末中使用元素X与元素M各自的粉末的混合粉末,则可以得到第2实施方式的纳米尺寸粒子11。另一方面,若在原料粉末中使用元素X、元素M、元素M'各自的粉末的混合粉末,则可以得到第2实施方式的纳米尺寸粒子17。此外,若在原料粉末中使用元素X、元素M(及元素M')、与元素X'各自的粉末的混合粉末,则可以得到第2实施方式的纳米尺寸粒子21。

[0143] 关于第1实施方式的第1粒子、第2粒子,可以利用上述纳米尺寸粒子制造装置及方法来制造,也可以使用众所皆知的各种方法来制造。

[0144] 此外,对于包覆粒子表面的手法没有特别限制,可采用众所皆知的各种方法。在包覆金属时,可以使用无电解镀或置换镀,在硅等粒子的表面氧化小、具有导电性的情况下,也可以用电镀。在包覆碳时,可以使用在混合炭黑等无机系或聚乙烯醇等有机系的碳源后,于不活泼或还原性环境中热处理的方法等。此外,也可以利用热分解CVD法等,热分解CVD法通过将烃系气体加热至600℃以上使其热分解,从而对粒子表面施加碳的涂布。

[0145] (2-9. 负极的制造方法)

[0146] 接下来说明非水电解质二次电池用负极的制造方法。本发明的负极可通过将至少包含负极活性物质、导电材料及粘结材料的涂布液涂布于集电体并干燥来形成。例如,如图9所示,涂布液可通过将浆液原料57投入混合器53并混炼而形成浆液(涂布液)55来制备。浆液原料57为纳米尺寸粒子、导电助剂、粘结剂、增稠剂、溶剂等。

[0147] 对于浆液55中的固体成分的配合,大概标准可以为例如纳米尺寸粒子25~90重量%、导电助剂5~70重量%、粘结剂1~30重量%、增稠剂0~25重量%。

[0148] 混合器53可以使用在浆液的制备中所用的通常的混炼机,也可以使用被称为捏合机、搅拌机、分散机、混合机等能够制备浆液的装置。此外,作为增稠剂,适合使用羧甲基

纤维素、甲基纤维素等多糖类中的1种或2种以上混合物。此外,可以使用水作为溶剂。此外,在制备有机系浆液时,可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮作为溶剂。

[0149] 导电助剂为选自由碳、铜、锡、锌、镍、银等组成的组中的至少1种导电性物质所构成的粉末。可以为碳、铜、锡、锌、镍、银的单体的粉末,也可以为各合金的粉末。例如,可以使用炉黑或乙炔黑等通常的炭黑。进而,可以添加纳米碳角作为导电助剂。特别是,在纳米尺寸粒子的元素X为导电性低的硅的情况下,硅暴露于纳米尺寸粒子的表面,导电性变低,因此优选添加纳米碳角作为导电助剂。此处,纳米碳角(CNH)采取将石墨薄膜弄圆成圆锥形的结构,实际的形态是以如下形态的集合体形式存在:多个CNH顶点朝外侧,如放射状的海胆那样的形态。CNH的海胆状集合体的外径为50nm~250nm左右。特别优选平均粒径为80nm左右的CNH。这些材料可以使用任一种,也可以组合2种以上使用。

[0150] 导电助剂的平均粒径是指一次粒子的平均粒径。此处,在如乙炔黑那样高度发达的结构形状的情况下,也可以用一次粒径定义平均粒径,通过SEM照片的图像解析求取平均粒径。

[0151] 此外,也可以使用粒子状导电助剂与导线状导电助剂这两者。导线状导电助剂为导电性物质的导线,可以使用粒子状导电助剂中所举出的导电性物质。导线状导电助剂可以使用碳纤维、碳纳米管、铜纳米导线、镍纳米导线等外径在300nm以下的线状体。通过使用导线状导电助剂,从而容易与负极活性物质及集电体等保持电连接,在提高集电性能的同时,于多孔膜状的负极增加了纤维状物质,于负极不易产生裂痕。例如可考虑使用铜粉末作为粒子状导电助剂,使用导线状导电助剂作为气相成长碳纤维(VGCF: Vapor Grown Carbon Fiber)。另外,也可以不加入粒子状导电助剂,而仅使用导线状导电助剂。

[0152] 导线状导电助剂的长度优选为0.1 μ m~2mm。导电助剂的外径优选为4nm~1000nm,更优选为25nm~200nm。若导电助剂的长度为0.1 μ m以上,则该长度足以提高导电助剂的生产率,若长度为2mm以下,则便于浆液的涂布。此外,在导电助剂的外径比4nm粗的情况下,合成容易,在外径比1000nm细的情况下,浆液的混炼容易。导电物质的外径与长度的测定方法通过基于SEM的图像解析来进行。

[0153] 粘结剂为树脂的粘结剂,可以使用聚偏氟乙烯(PVdF)等氟树脂、苯乙烯丁二烯系橡胶(SBR)等合成橡胶、丙烯酸系树脂、羧甲基纤维素等纤维素类、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺等有机材料。这些材料可以使用任1种,也可以组合2种以上使用。

[0154] 作为溶剂,可以使用水、或N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)等。

[0155] 接着,如图10所示,例如使用涂布机59把浆液55涂布在集电体61的一面。涂布机59可以使用能把浆液55涂布在集电体61的通常的涂布装置,例如辊涂布机及利用刮刀的涂布机、逗点涂布机、口模式涂布机。

[0156] 集电体61为选自由铜、镍、不锈钢所构成的组中的至少1种金属所形成的箔。各金属可以单独使用,也可以以各自的合金形式使用。厚度优选为4 μ m~35 μ m,更进一步优选为8 μ m~18 μ m。

[0157] 其后,在50~150℃左右进行干燥,为了调整厚度,可通过辊压,得到非水电解质二次电池用负极。在使用聚酰亚胺或聚酰胺酰亚胺作为粘结材料时,进一步优选在250℃~450℃的范围内进行加热处理。

[0158] (3. 正极)

[0159] 正极3可以使用能够嵌入及脱嵌锂离子的各种正极。该锂离子电池用正极可通过混合正极活性物质、导电助剂、粘结剂及溶剂等而准备正极活性物质的组合物、将其直接涂布于铝箔等金属集电体并干燥来制造。

[0160] 作为正极活性物质,只要是通常使用的物质就可以使用任一种,例如可例示 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 等化合物。

[0161] 作为导电助剂可以使用例如炭黑,作为粘结剂可以使用例如聚偏氟乙烯(PVdF)、水溶性丙烯酸系粘合剂,作为溶剂可以使用N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、水等。此时,正极活性物质、导电助剂、粘结剂及溶剂的含量为通常使用于非水电解质二次电池等的水平。

[0162] (4.隔板)

[0163] 作为隔板,只要是具有绝缘正极与负极的电子传导的功能,可以使用在非水电解质二次电池中通常使用的任一者。例如可以使用微多孔性聚烯烃薄膜。

[0164] (5.电解液/电解质)

[0165] 作为电解液及电解质,可以使用锂离子二次电池、Li聚合物电池等中所用的、具有锂离子传导性的非水系有机电解液。

[0166] 作为有机电解液的溶剂的具体例,可以举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯等碳酸酯;二乙醚、二丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丁醚、二乙二醇二甲醚等醚;苯腈、乙腈、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、 γ -丁内酯、二氧戊烷、4-甲基二氧戊烷、N,N-二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、二甲基氯苯、硝基苯等非质子性溶剂,或者将这些溶剂中的2种以上混合而成的混合溶剂。

[0167] 对于有机电解液的电解质,可以使用由 LiPF_6 、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiAlO_4 、 LiAlCl_4 、 LiSbF_6 、 LiSCN 、 LiCl 、 LiCF_3SO_3 、 LiCF_3CO_3 、 $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等锂盐所构成的电解质中的1种或将2种以上混合而成者。

[0168] 并且,本发明的特征在于电解质含有在分子内具有不饱和键、且能够还原聚合的有机物。通过将这样的有机物添加至电解质,可以在负极活性物质的表面形成有效的固体电解质界面覆膜,从而能抑制电解液质材料的分解。作为在分子内具有不饱和键、且在充电时能够还原聚合的物质,例如除了氟代碳酸乙烯酯、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸乙烯亚乙酯等碳酸酯及其衍生物以外,可以使用不饱和羧酸酯类、磷酸酯类、硼酸酯类、及醇类等。其中,使用碳酸亚乙烯酯(VC)作为优选例来例示。

[0169] 对于这样的有机物而言,为了得到稳定的固体电解质界面覆膜,优选添加电解质重量的0.1重量%~10重量%左右。更进一步优选为添加1重量%~5重量%左右。若添加量在0.1重量%~10重量%的范围内,则可以在充电时被还原,在负极活性物质层的表面形成稳定的覆膜,从而可以防止电解质材料的分解。在添加量小于0.1重量%的情况下,难以在负极活性物质的表面充分地形成稳定的覆膜,此外,在添加量超过10重量%的情况下,被还原的量增加,因此所形成的固体电解质界面覆膜变厚,造成电池的阻抗上升,因而不优选。

[0170] (6.非水电解质二次电池的组装)

[0171] 本发明的非水电解质二次电池通过在如上所述的正极与负极之间配置隔板而形成电池构造体。卷绕或折迭这样的电池构造体,放入圆筒形或方形的电池外壳,然后注入电解液,完成锂离子二次电池。

[0172] 具体而言,如图1所示,本发明的非水电解质二次电池1隔着隔板7以隔板-负极-隔

板-正极的顺序层叠配置正极3、负极5,以正极3为内侧的方式卷绕而构成电极板组,将其插入电池罐25内。然后正极3通过正极引线27连接至正极端子29,负极5通过负极引线31连接至电池罐25,以能够将在非水电解质二次电池1内部产生的化学能以电能方式取出至外部。接着,将非水系电解液8以覆盖电极板组的方式填充于电池罐25内后,将由圆形盖板及其上部的正极端子29构成的、其内部内置有安全阀机构的封口体33,藉由环状绝缘垫片安装于电池罐25的上端(开口部),可以制造本发明的非水电解质二次电池1。

[0173] (7. 本发明的非水电解质二次电池的效果)

[0174] 本发明的非水电解质二次电池由于使用包含每单位体积的容量比碳高的Si的纳米尺寸粒子作为负极活性物质,因此与以往的锂离子二次电池相比容量大,并且纳米尺寸粒子不易微粉化,因此循环特性良好。

[0175] 此外,在使用这样的纳米尺寸的负极活性物质、以涂布法形成负极的情况下,也可以通过在电解质中包含具有不饱和键的能够还原聚合的有机物,而在负极活性物质层表面有效地形成稳定的皮膜,使负极活性物质稳定,电解液的分解得以抑制,循环特性提高。

[0176] 实施例

[0177] 以下,用实施例及比较例具体说明本发明。

[0178] [实施例1]

[0179] (纳米尺寸粒子)

[0180] 使用图8的装置,以摩尔比Si:Fe=23:2的方式混合硅粉末与铁粉末,将经干燥的混合粉末作为原料粉末,以运载气体连续地供给至在反应室内产生的Ar气体的等离子体中,由此制造硅与铁的纳米尺寸粒子。

[0181] 详细地说,用如下述的方法来制造。在用真空泵对反应室内进行排气后,导入Ar气体至成为大气压。重复3次该排气和Ar气体导入,将反应容器内的残留空气排出。其后,向反应容器内以13L/min的流量导入Ar气体作为等离子气体,对高频线圈施以交流电压,利用高频电磁场(频率为4MHz)产生高频等离子体。此时的极板电力设为20kW。用于供给原料粉末的运载气体使用了流速为1.0L/min的Ar气体。用过滤器回收所得到的微细粉末。

[0182] (纳米尺寸粒子的构成的评价)

[0183] 关于纳米尺寸粒子的结晶性,使用Rigaku公司制RINT-UltimaIII进行XRD解析。图11中显示实施例1的纳米尺寸粒子的XRD衍射图谱。可知实施例1所得到的纳米尺寸粒子由Si与FeSi₂这2成分构成。此外,可知Fe全部以硅化物FeSi₂形式存在,作为元素单体(价数为0)的Fe几乎不存在。

[0184] 使用扫描透射型电子显微镜(日本电子制、JEM 3100FEF)进行纳米尺寸粒子的粒子形状的观察。图12(a)为实施例1的纳米尺寸粒子的BF-STEM(Bright-Field Scanning Transmission Electron Microscopy、明场扫描透射型电子显微镜)像。观察到半球状的粒子藉由界面接合于粒径为约80~100nm左右的大致球形的粒子,在同一粒子内,颜色较浓处由含铁的硅酸铁构成,颜色较浅处由硅构成。此外,可知在纳米尺寸粒子表面形成有无定形的厚度为2~4nm的硅的氧化膜。图12(b)为通过HAADF-STEM(High-Angle-Annular-Dark-Field-Scanning Transmission-Electron-Microscopy:高角度散射暗场-扫描透射型电子显微镜法)所得到的STEM照片。HAADF-STEM中,在同一粒子内颜色较浅处由硅酸铁构成、颜色较浓处由硅构成。

[0185] 纳米尺寸粒子的粒子形状的观察与组成分析使用扫描透射型电子显微镜(日本电子制、JEM 3100FEF)、利用HAADF-STEM的粒子形状的观察和EDS(Energy Dispersive Spectroscopy:能量分散型X线分析)分析来进行。图13(a)为纳米尺寸粒子的HAADF-STEM像,图13(b)为在同一观察处的硅原子的EDS图谱,图13(c)为在同一观察处的铁原子的EDS图谱。

[0186] 根据图13(a),观察到粒径为约50~150nm左右的纳米尺寸粒子,各个纳米尺寸粒子各自为大致球形。由图13(b)可知,硅原子存在于纳米尺寸粒子的整体,由图13(c)可知,图13(a)中观察到的明亮处检测出大量铁原子。由以上事证可知,纳米尺寸粒子具有由硅与铁的化合物形成的第2相接合至由硅形成的第1相而成的结构。

[0187] 图14(a)~(c)也同样地进行了实施例1的其他纳米尺寸粒子的粒子形状的观察与组成分析。图14也与图13同样地,可知具有由硅与铁的化合物形成的第2相接合至由硅形成的第1相而成的结构。

[0188] 对所得到的纳米尺寸粒子的形成过程进行研究。图15为Si与Fe的二元体系状态图。由于以摩尔比为Si:Fe=23:2的方式混合了硅粉末与铁粉末,因而原料粉末的摩尔比 $Si/(Fe+Si)=0.92$ 。图15中的粗线为显示摩尔比 $Si/(Fe+Si)=0.92$ 的线。由于高频线圈所生成的等离子体相当于1万K,因此远超出状态图的温度范围,从而可以得到铁原子与硅原子均匀混合的等离子体。若等离子体冷却,则在由等离子体向气体、由气体向液体变化的过程中生长球状液滴,若冷却至1470K左右则 Fe_3Si_7 与Si两者均析出。其后,若冷却至1220K左右,则 Fe_3Si_7 相变化为 $FeSi_2$ 与Si。因此,若硅与铁的等离子体冷却,则会形成 $FeSi_2$ 与Si藉由界面接合的纳米尺寸粒子。由于Si与Fe的亲合性低,因而Si与Fe采取两个粒子接合而成的形状,以减少彼此接触面积。

[0189] 所得到的纳米尺寸粒子的平均粒径为100nm。

[0190] (粉体导电率的评价)

[0191] 为了评价粉体状态的电子传导性,使用三菱化学制的粉体电阻测定系统MCP-PD51型进行粉体导电率的评价。导电率根据以任意压力压缩样本粉体时的电阻值来求取。后述表1的数据为以63.7Mpa压缩样本粉体并测定时的值。

[0192] (非水电解质二次电池的循环特性的评价)

[0193] (i)负极浆液的制备

[0194] 使用在上文中得到的Si与Fe的纳米尺寸粒子作为负极活性物质,向混合器投入乙炔黑(电气化学工业株式会社制、粉状品)作为导电材料,然后进一步混合作为粘结剂的苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)40wt%的乳液(日本ZEON(株)制、BM-400B)、作为用于调节浆液粘度的增稠剂的羧甲基纤维素钠(Daice1化学工业(株)制、#2200)1wt%溶液,来制作浆液。对于浆液的配合而言,负极活性物质为64重量%、导电材料为16重量%、粘结材料(固体成分换算)5重量%、增稠材料(固体成分换算)为15重量%。

[0195] (ii)负极的制作

[0196] 使用自动涂布装置的刮刀,将所制备的浆液以15 μ m的厚度涂布在厚度为10 μ m的集电体用电解铜箔(古河电气工业(株)制、NC-WS)上,在70℃下干燥10分钟,来制造负极A。

[0197] (iii)评价

[0198] 试验电极使用负极A、对电极与参考电极使用锂、隔板使用聚烯烃制的微孔膜、电

解液使用在包含1.3mol/L的 LiPF_6 的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、与碳酸二甲酯(DMC)的混合溶液中添加1重量%的碳酸亚乙烯酯(VC)的电解液,来构成评价用电池,研究充放电特性。

[0199] 另外,对于充放电特性的评价而言,测定初次放电容量及循环50次的充电/放电后的放电容量,以百分比求取循环50次的充电/放电后的放电容量相对于初次放电容量的比例,将其作为容量维持率。放电容量以如下活性物质Si(在还包含Sn的情况下为Si与Sn)的重量为基准来算出,所述活性物质Si为除去了形成硅化物等不会嵌入/脱嵌锂的硅及锡的、对嵌入/脱嵌锂有效的活性物质Si。首先,在25℃的环境下,以0.1C的电流,进行定电流充电至电压到0.02V,进行定电压充电至电流值降低至0.05C。接着,以0.1C的电流,进行定电流放电至电压到1.5V,测定0.1C初期放电容量。需要说明的是,1C是能以1小时充满电的电流值。接着,重复上述充放电循环50次。

[0200] [实施例2]

[0201] 使用图8的装置,以摩尔比为Si:Fe=38:1的方式混合硅粉末与铁粉末,将经干燥的混合粉末作为原料粉末,以与实施例1同样的方法,制作平均粒径为100nm的纳米尺寸粒子。然后,使用该纳米尺寸粒子作为负极活性物质,以与实施例1同样的方法制造负极B,构建评价用电池,研究充放电特性。

[0202] 图16中显示实施例2的纳米尺寸粒子的XRD衍射图谱。可知实施例2由Si与 FeSi_2 的2成分构成。此外,可知Fe全部以硅化物 FeSi_2 形式存在,元素单体的Fe几乎不存在。此外,若与图9比较,与实施例1的纳米尺寸粒子相比,Fe的比率少,源自 FeSi_2 的峰只能确认到痕迹程度。

[0203] 将基于STEM的观察结果示于图17。根据图17(a),观察到大量的直径为50~150nm左右的大致球状的粒子。在未重叠的粒子内,颜色浓的部分被认为是硅酸铁,颜色浅的部分被认为是硅。此外观察到,硅部分的原子规则地排列着,可知,属于第1相的硅为结晶质。此外,由图17(b)可知,在纳米尺寸粒子的表面,于硅部分覆盖着厚度为约1nm的无定形层,于硅酸铁部分覆盖着厚度为约2nm的无定形层。此外,通过图12与图17的STEM照片的比较,可确认Si与 FeSi_2 的相对大小,可知实施例2的纳米尺寸粒子的 FeSi_2 比实施例1的纳米尺寸粒子的 FeSi_2 小。

[0204] 将基于HAADF-STEM的粒子形状的观察及EDS分析的结果示于图18、图19。根据图18(a),观察到粒径为约150~250nm左右的纳米尺寸粒子,各个纳米尺寸粒子分别为大致球形。由图18(b)可知,硅原子存在于纳米尺寸粒子的整体,由图18(c)可知,图18(a)中观察到的明亮处检测出大量的铁原子。由图18(d)可知,被认为是氧化所产生的氧原子微量分布于纳米尺寸粒子整体。

[0205] 同样地,根据图19(a),观察到粒径为约250nm的大致球形的纳米尺寸粒子,由图19(b)可知,硅原子存在于纳米尺寸粒子的整体,由图19(c)可知,图19(a)中观察到的明亮处检测出大量铁原子。由图19(d)可知,被认为是氧化所产生的氧原子微量分布于纳米尺寸粒子整体。由以上事证可知,纳米尺寸粒子具有由硅与铁的化合物形成的第2相接合至由硅形成的第1相而成的结构。

[0206] [实施例3]

[0207] 使用图8的装置,以摩尔比为Si:Ni=12:1的方式混合硅粉末与铁粉末,将经干燥

的混合粉末作为原料粉末,以与实施例1同样的方法,制作平均粒径为100nm的纳米尺寸粒子。然后,使用该纳米尺寸粒子作为负极活性物质,以与实施例1同样的方法制造负极C,构建评价用电池,研究充放电特性。

[0208] 图20中显示实施例3的纳米尺寸粒子的XRD衍射图谱。可知实施例3由Si与NiSi₂这2成分构成。此外,可知Ni全部以硅化物NiSi₂形式存在,元素单体(价数为0)的Ni几乎不存在。可知Si与NiSi₂的衍射角 2θ 一致,且面间隔几乎一致。

[0209] 图21(a)为BF-STEM像,图21(b)为同一视野的HAADF-STEM像。根据图21,观察到粒径为约75~150nm左右的纳米尺寸粒子,各个纳米尺寸粒子具有大致半球状的其它粒子藉由界面接合于各个大致球形的大粒子而成的形状。

[0210] 图22为实施例3的纳米尺寸粒子的高分辨TEM像。图22(a)~(c)中观察到晶格图,硅相与硅化物相的晶格条纹大致一致,可知硅化物变成多面体形状。此外,硅相与硅化物相的边界呈直线、曲线、或阶梯状。此外,可知纳米尺寸粒子的表面覆盖着厚度为约2nm的硅的无定形层。

[0211] 图23中显示实施例3的纳米尺寸粒子的HAADF-STEM像及EDS分析的结果。根据图23(a),观察到粒径为约75~150nm左右的纳米尺寸粒子。由图23(b)可知,硅原子存在于纳米尺寸粒子的整体,由图23(c)可知,图23(a)中观察到的明亮处检测出大量的镍原子。由以上事证可知,纳米尺寸粒子具有由硅与镍的化合物形成的第2相接合至由硅形成的第1相而成的结构。此外,由图23(d)可知,被认为是氧化所产生的氧原子微量分布于纳米尺寸粒子整体。

[0212] [实施例4]

[0213] 使用图8的装置,以使摩尔比为Si:Fe:Sn=21:1:1的方式混合硅粉末与铁粉末,将经干燥的混合粉末作为原料粉末,用与实施例1同样的方法,制作平均粒径为100nm的纳米尺寸粒子。然后,使用该纳米尺寸粒子作为负极活性物质,以与实施例1同样的方法制造负极D,建构评价用电池,研究充放电特性。

[0214] 图24为实施例4的纳米尺寸粒子的X光衍射(XRD)图谱。可知实施例4的纳米尺寸粒子具有Si、Sn和FeSi₂。

[0215] 将实施例4的纳米尺寸粒子的STEM照片示于图25(a)~(b)。观察到粒径为约50~150nm左右的外表面为大致球面状的纳米尺寸粒子。图25(a)中,颜色浓的部分被认为是Sn,而颜色浅处被认为是Si。

[0216] 将实施例4的纳米尺寸粒子的STEM照片示于图26(a)~(b)。观察到粒径为约50~150nm左右的外表面为大致球面状的纳米尺寸粒子。明亮区域被认为主要由Sn构成,而暗区域被认为主要由Si构成。

[0217] 根据图27(a),观察到粒径为约100~150nm的纳米尺寸粒子,由图27(b)可知,图27(a)中观察到的暗处检测出大量的硅原子。由图27(c)可知,图27(a)中观察到的微亮处检测出大量的铁原子。由图27(d)可知,图27(a)中观察到的明亮处检测出大量的锡原子。由图27(e)可知,被认为是氧化所产生的氧原子分布于纳米尺寸粒子整体。

[0218] 图28为进一步显示EDS分析结果的图。图28(a)为Fe与Sn的EDS图谱、以及将它们叠置的图,图28(b)为在同一视野的HAADF-STEM图。根据图28(a),Sn与Fe的检测地点的重叠少。XRD解析中也未确认到源自Sn-Fe合金的峰,因此在本纳米尺寸粒子中未形成Sn-Fe合

金。此外, Si与Sn由于不形成合金, 因此Sn以单体存在。

[0219] 图29为显示纳米尺寸粒子中第1~第3处的EDS分析结果的图。在图29(b)的第1处主要观察到Si、观察到微量Sn。在图29(c)的第2处观察到Si与Sn。在图29(d)的第3处主要观察到Si与Fe、观察到微量Sn。另外, 在观察时广泛地观察到源自保持样本的TEM网目的Cu背景。

[0220] [比较例1]

[0221] 作为负极活性物质, 使用平均粒径为100nm的硅纳米粒子(Hefei Kai'er NanoTech制)来代替纳米尺寸粒子, 然后以与实施例1同样的方法制造负极E, 并建构评价用电池, 研究充放电特性。

[0222] [比较例2]

[0223] 试验电极使用与实施例1同样地制成的负极A, 对电极与参考电极使用锂, 隔板使用聚烯烃制的微孔膜, 电解液使用包含1.3mol/L的LiPF₆的碳酸亚乙酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、及碳酸二甲酯(DMC)的混合溶液的电解液, 构成评价用电池, 研究充放电特性。即, 电解液中未添加碳酸亚乙烯酯(VC)。

[0224] [比较例3]

[0225] 试验电极使用与实施例2同样地制成的负极B, 然后与比较例2同样地建构评价用电池、研究充放电特性。

[0226] [比较例4]

[0227] 试验电极使用与实施例3同样地制成的负极C, 然后与比较例2同样地建构评价用电池、研究充放电特性。

[0228] [比较例5]

[0229] 试验电极使用与实施例4同样地制成的负极D, 然后与比较例2同样地建构评价用电池, 研究充放电特性。

[0230] [比较例6]

[0231] 试验电极使用与比较例1同样地制成的负极E, 然后与比较例2同样地建构评价用电池, 研究充放电特性。

[0232] (纳米尺寸粒子的评价)

[0233] 将对实施例1~4、比较例1~6的Si系纳米尺寸粒子以实施例1所示的方法、在63.7Mpa下压缩粉体粒子的条件下测定的粉体导电率, 示于表1。

[0234] 显示出实施例1~4、比较例2~5的粉体导电率为 4×10^{-8} [S/cm]以上, 比较例1、6的粉体导电率小于 4×10^{-8} [S/cm]。另外, 比较例1、6小于测定极限即 1×10^{-8} [S/cm]。若粉体导电率高则可以减少导电助剂的配合, 可以提高电极的每单位体积的容量, 并且在高倍率特性方面有利。

[0235] [表1]

[0236]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1
活性物质	Si:Fe=23:2	Si:Fe=38:1	Si:Ni=12:1	Si:Fe:Sn=21:1:1	Si
粉体导电率 [S/cm]	3.33×10^{-7}	1.46×10^{-6}	5.06×10^{-7}	8.46×10^{-7}	$< 1.00 \times 10^{-8}$

[0237] 将实施例1~4、比较例1~6的放电容量和容量维持率示于表2。此外,图30中显示实施例1~4、比较例1~6的循环数与放电容量维持率的关系。

[0238] [表2]

[0239]

	活性物质	VC 的有无	初期放电容量 (mAh/g)	循环 50 次后 放电容量(mAh/g)	循环 50 次后维 持率(%)
实施例 1	Si:Fe=23:2	有	2872.8	1287.2	44.8
实施例 2	Si:Fe=38:1		3074.5	1658.3	53.9
实施例 3	Si:Fe=12:1		2946.0	1468.5	49.8
实施例 4	Si:Fe:Sn=21:1:1		2613.7	1668.2	63.8
比较例 1	Si		3120.7	34.6	1.1
比较例 2	Si:Fe=23:2	无	2355.7	293.0	12.4
比较例 3	Si:Fe=38:1		3009.4	666.7	22.2
比较例 4	Si:Ni=12:1		2510.2	312.1	12.4
比较例 5	Si:Fe:Sn=21:1:1		2357.2	580.1	24.6
比较例 6	Si		3367.6	157.5	4.7

[0240] 由表2及图30明显可知,在比较实施例1~实施例4与比较例2~比较例5时,通过在电解液中添加VC,在循环50次后的容量维持率竟然提高了2倍以上,可知实施例1~实施例4的非水电解质二次电池的容量降低得到抑制,且循环特性良好。

[0241] 进而,也着眼于比较例1及比较例6的结果,可知本发明的非水电解质二次电池得到了如上所述的通过在电解液中添加VC而得到的容量降低的较佳抑制效果,但是使用Si的纳米尺寸粒子作为负极活性物质的非水电解质二次电池不仅完全得不到效果,反而使充放电特性降低。

[0242] 本实施例中,作为负极活性物质,虽然使用了Fe与Ni作为与Si的化合物形成第2相的元素M、使用Sn作为形成第3相的元素A,但可以用于本发明的负极活性物质并不限于此。只要是至少包含由Si构成的第1相、及元素M与Si的化合物 MSi_x ($1 < x \leq 3$)的第2相的纳米尺寸粒子即可,可推测到,除了Fe与Ni以外使用例如Ti或Co也会得到同样的结果。

[0243] 本实施例中,虽然使用碳酸亚乙烯酯作为在分子内具有不饱和键且能够还原聚合的有机物,但可以用于本发明的在分子内具有不饱和键且能够还原聚合的有机物并不限于此。只要在负极的充电电位还原聚合、且可在负极活性物质表面形成稳定的覆膜即可,可推测到,例如使用碳酸亚乙酯也会得到与本实施例相同倾向的结果。

[0244] 以上虽然对本发明的优选的实施方式进行说明,但是本发明并不限于这些范例。应理解,只要是本领域技术人员,则在本申请中公开的技术思想范畴内,可以想到各种变更例或修正例,这是显而易见的,而这些当然也从属于本发明的技术范围内。

[0245] 符号说明

-
- | | | |
|--------|----|-----------|
| | 1 | 非水电解质二次电池 |
| | 3 | 正极 |
| | 5 | 负极 |
| | 7 | 隔板 |
| | 8 | 非水系电解液 |
| [0246] | 9 | 第 1 粒子 |
| | 10 | 第 2 粒子 |
| | 11 | 纳米尺寸粒子 |
| | 13 | 第 1 相 |
| | 15 | 第 2 相 |
| | 17 | 纳米尺寸粒子 |

	19	另一第 2 相
	21	纳米尺寸粒子
	23	第 3 相
	25	电池罐
	27	正极引线
	29	正极端子
	31	负极引线
	33	封口体
	37	纳米尺寸粒子制造装置
	39	反应室
	41	原料粉末供给口
[0247]	42	原料粉末
	43	保护气体供给口
	44	保护气体
	45	运载气体
	46	高频线圈
	47	高频电源
	49	等离子体
	51	过滤器
	53	混合器
	55	浆液
	57	浆液原料
	59	涂布机
	61	集电体

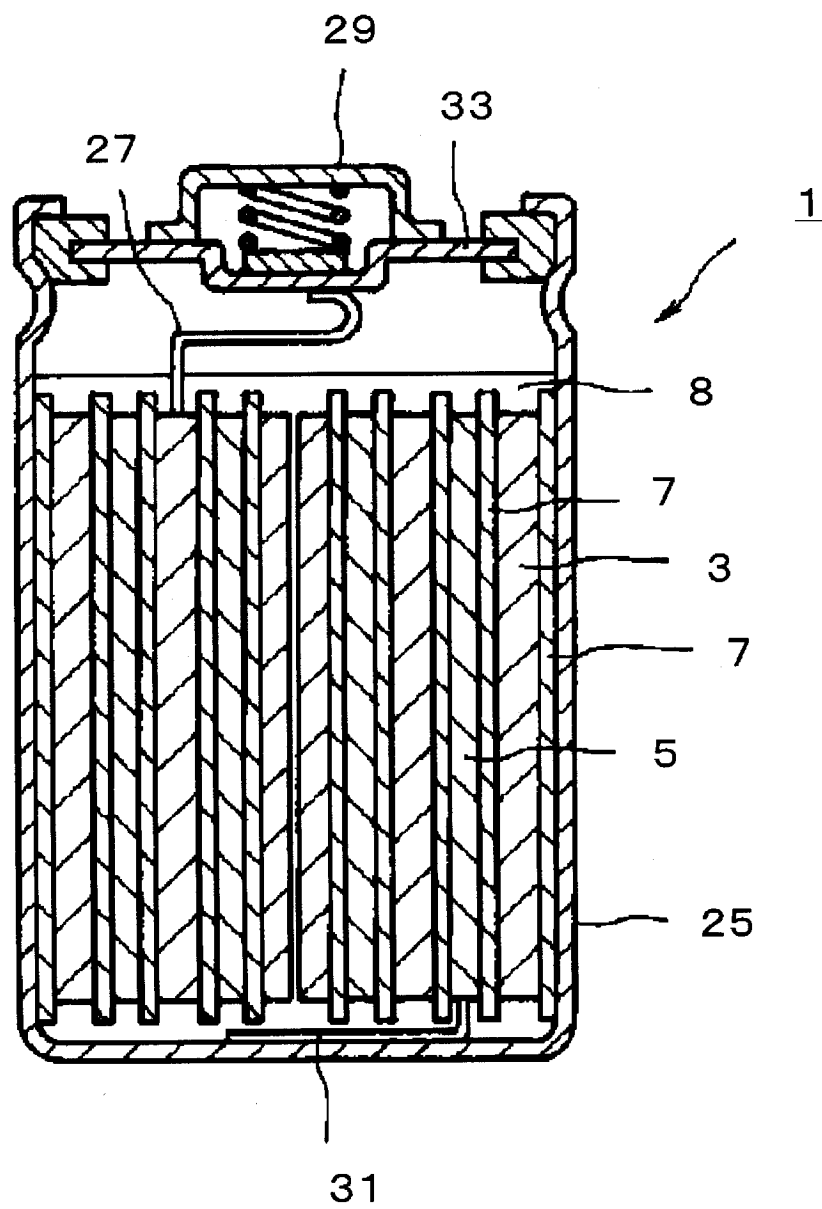


图1

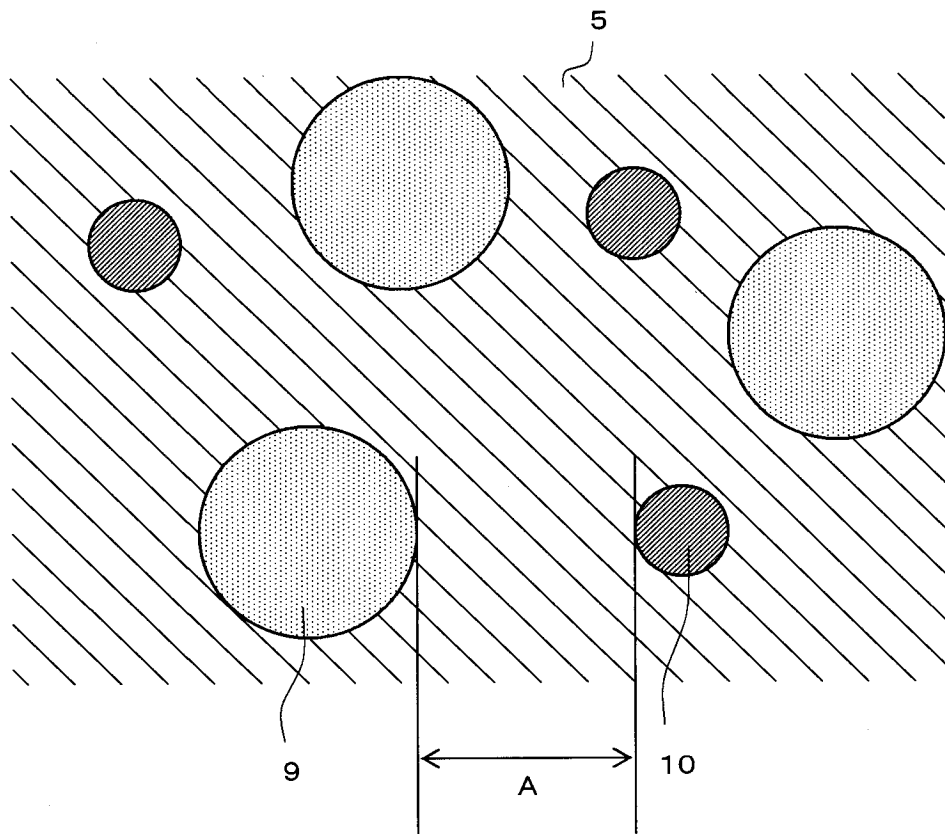


图2

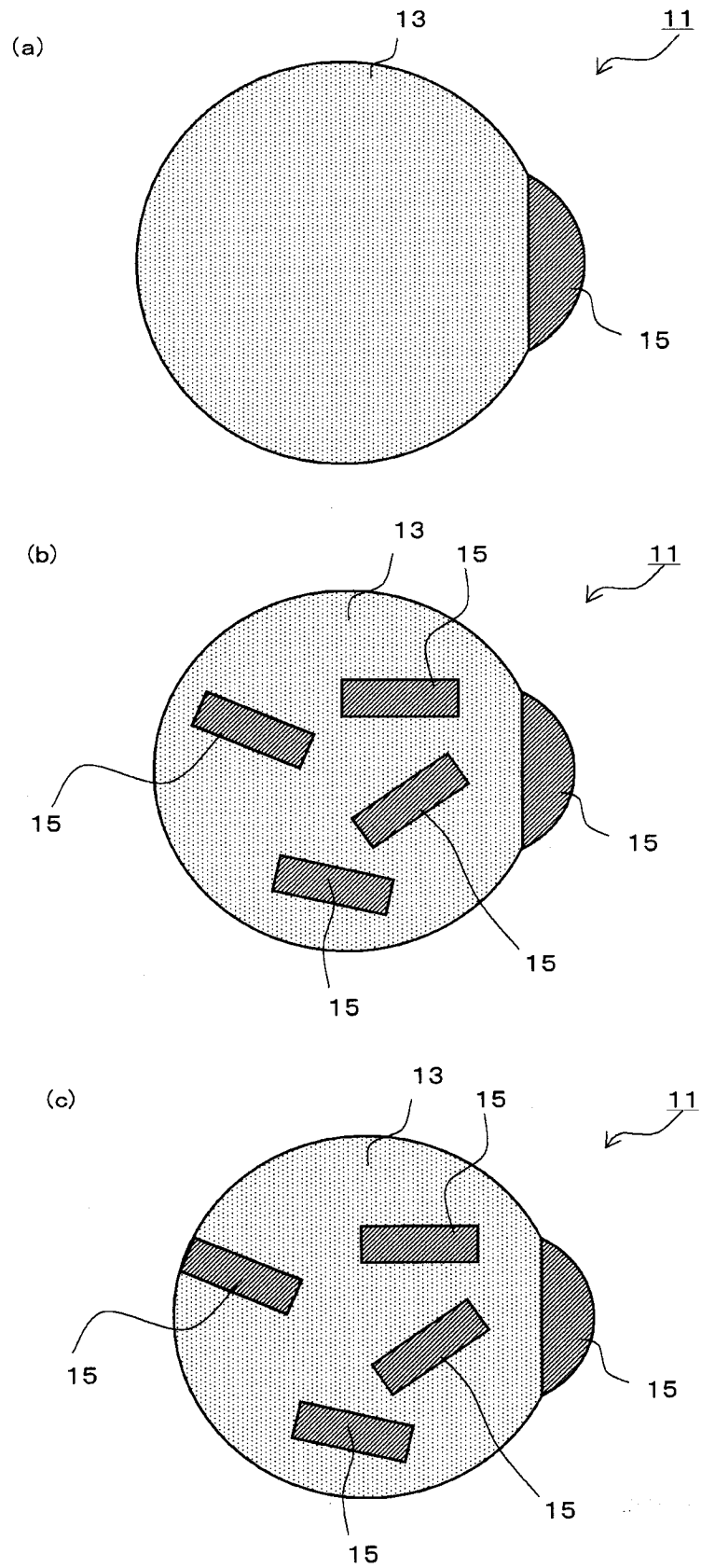


图3

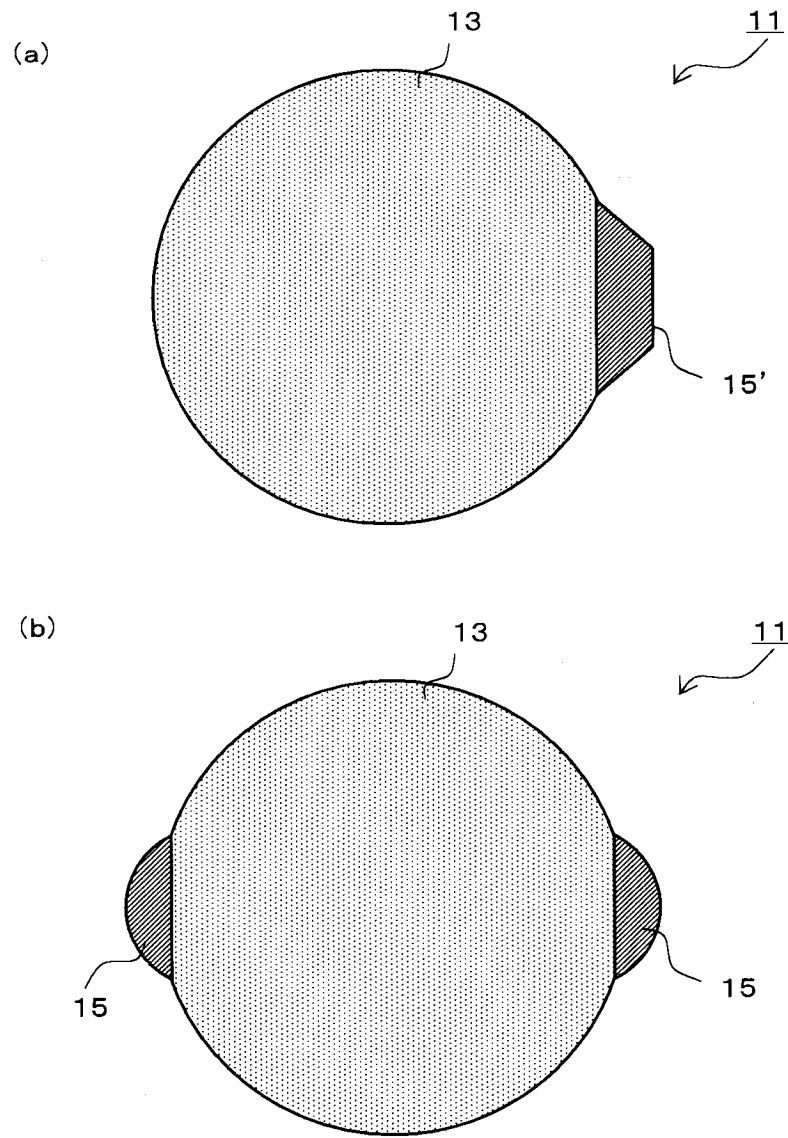


图4

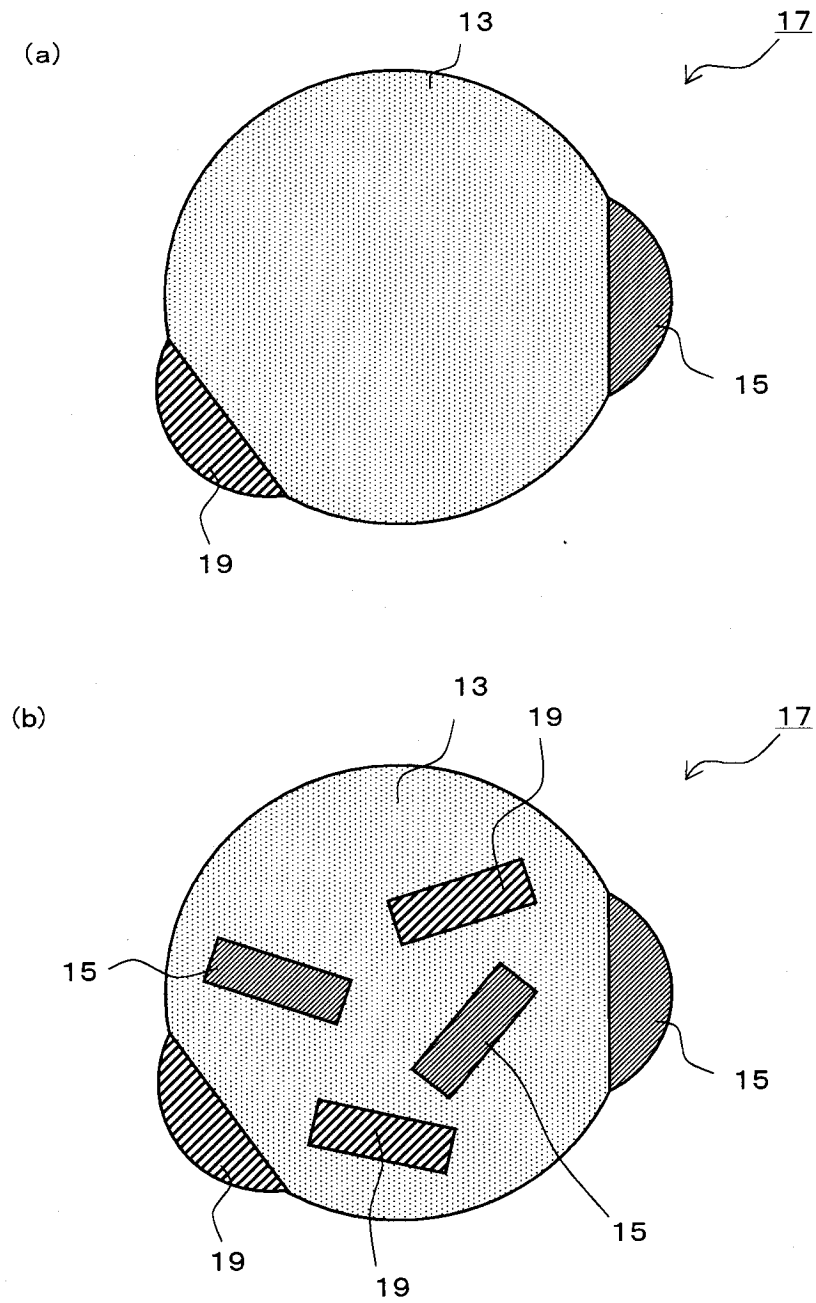


图5

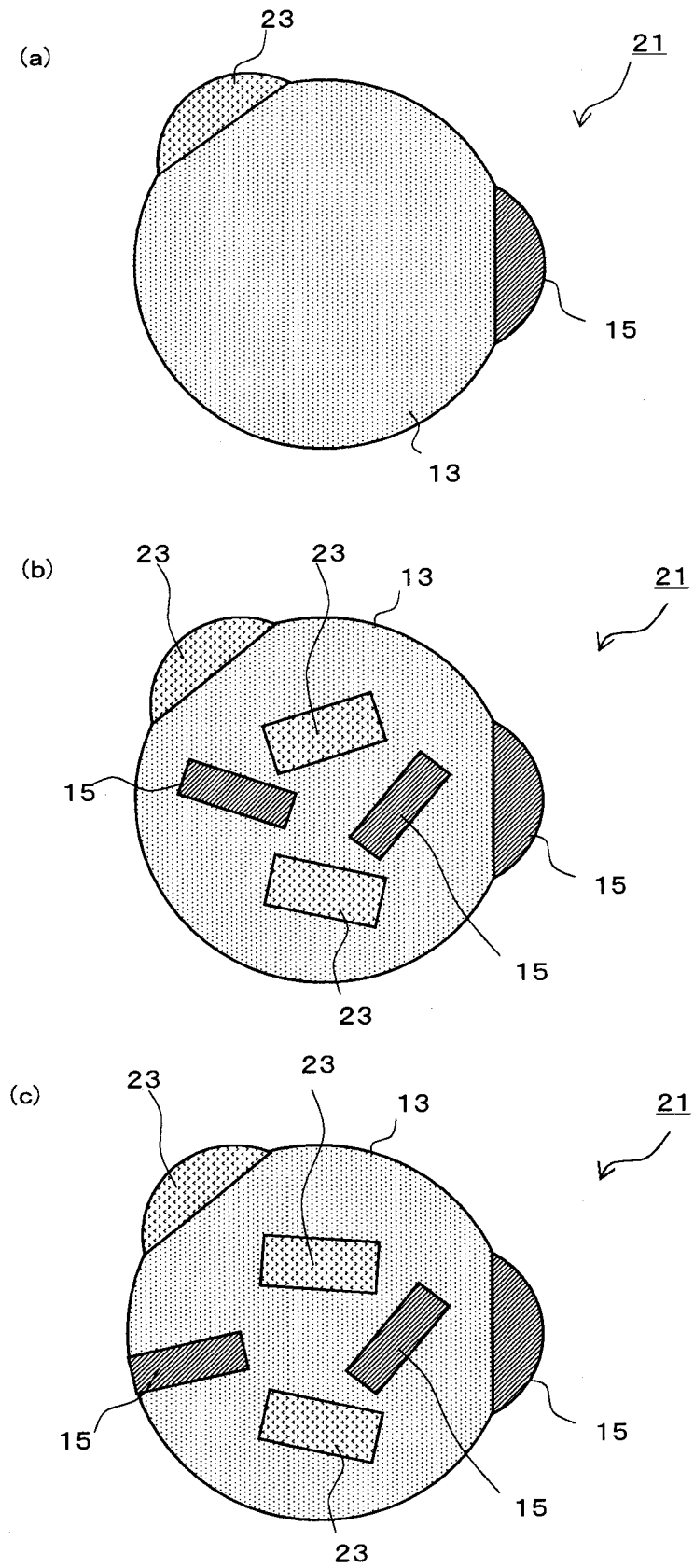


图6

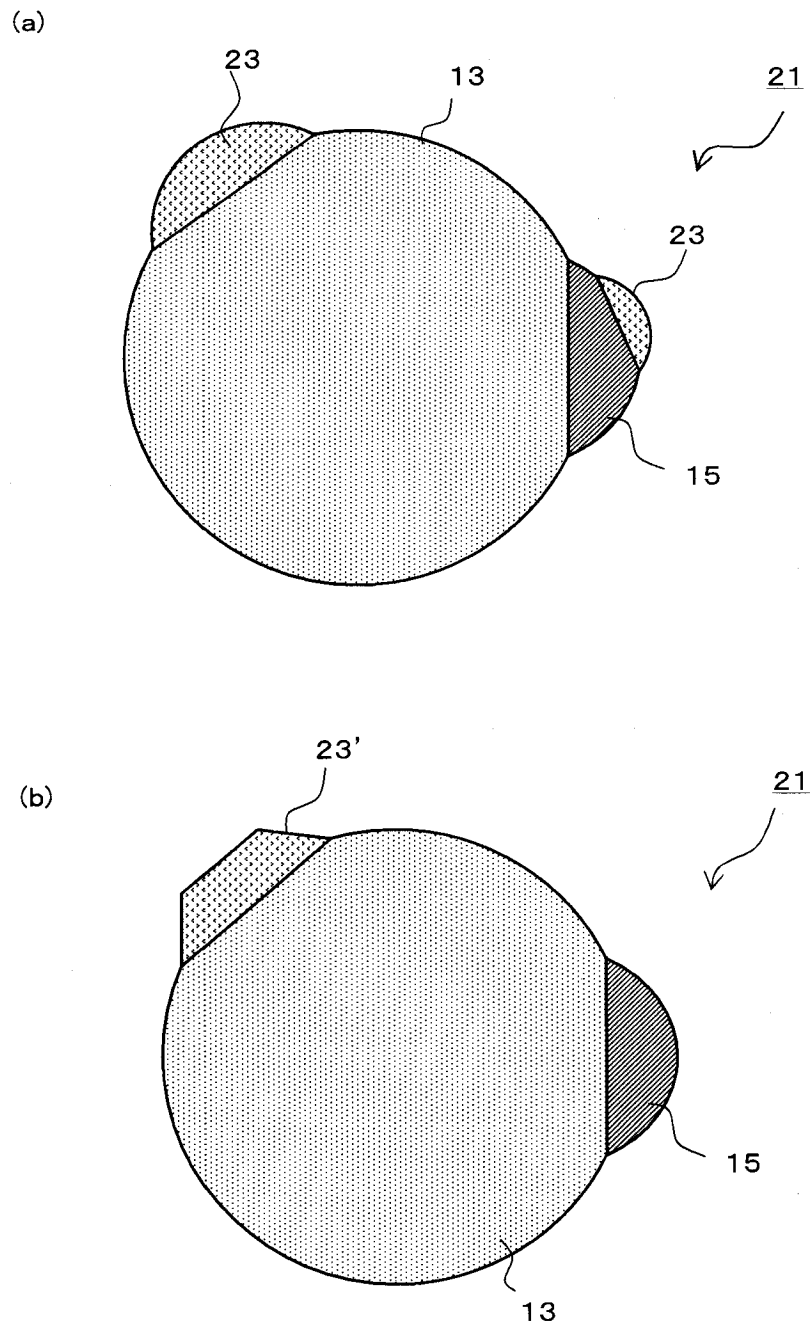


图7

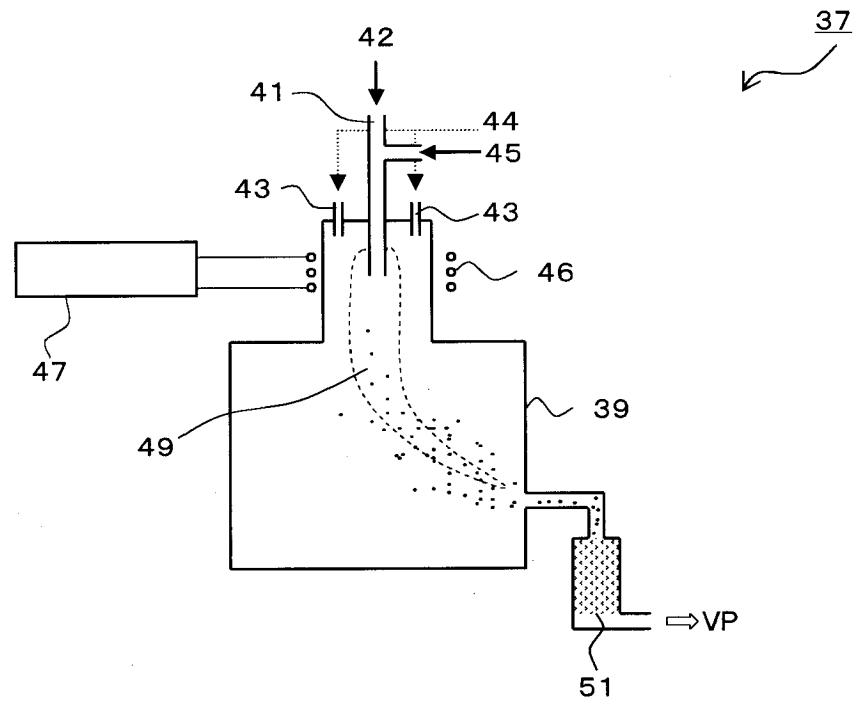


图8

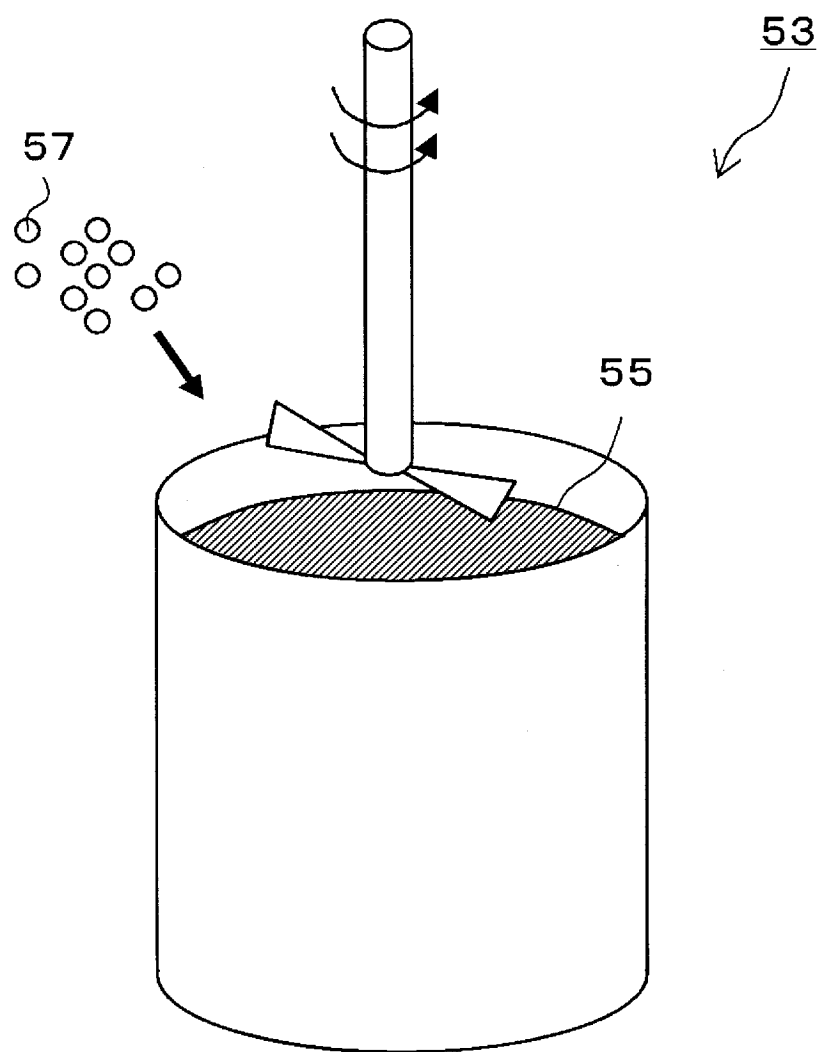


图9

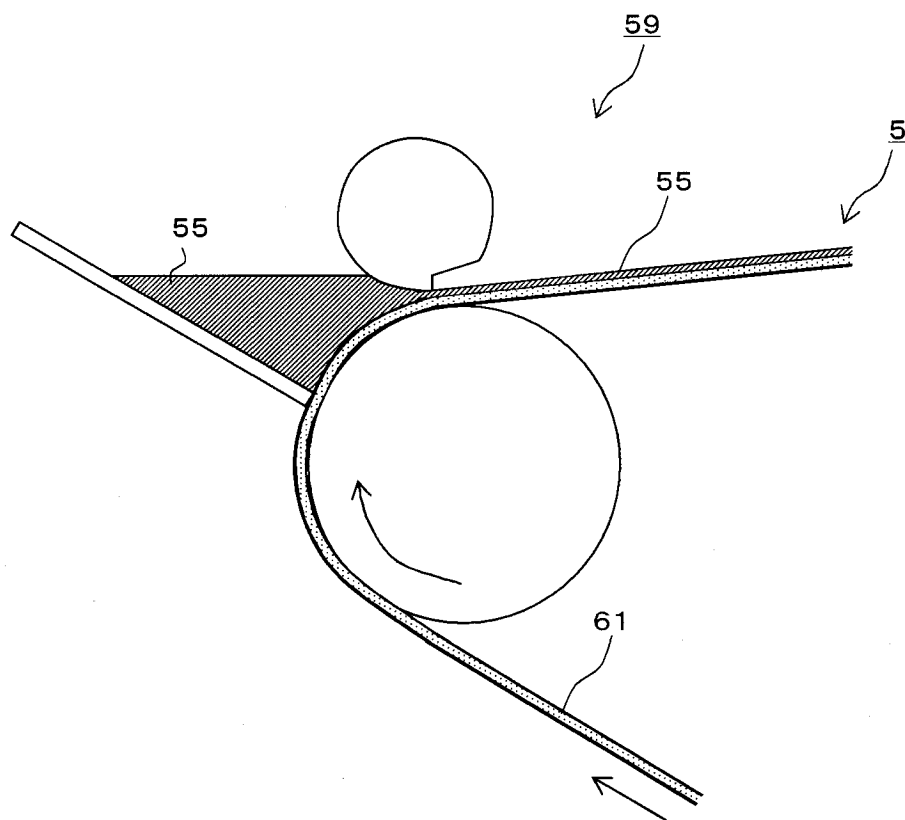


图10

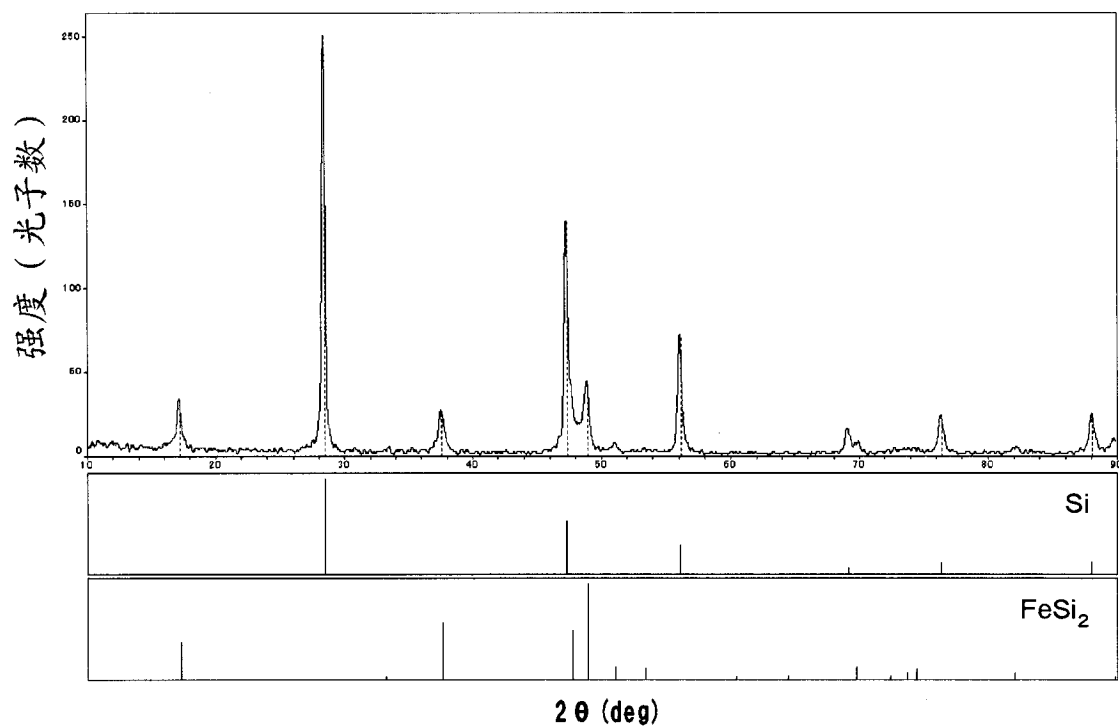


图11

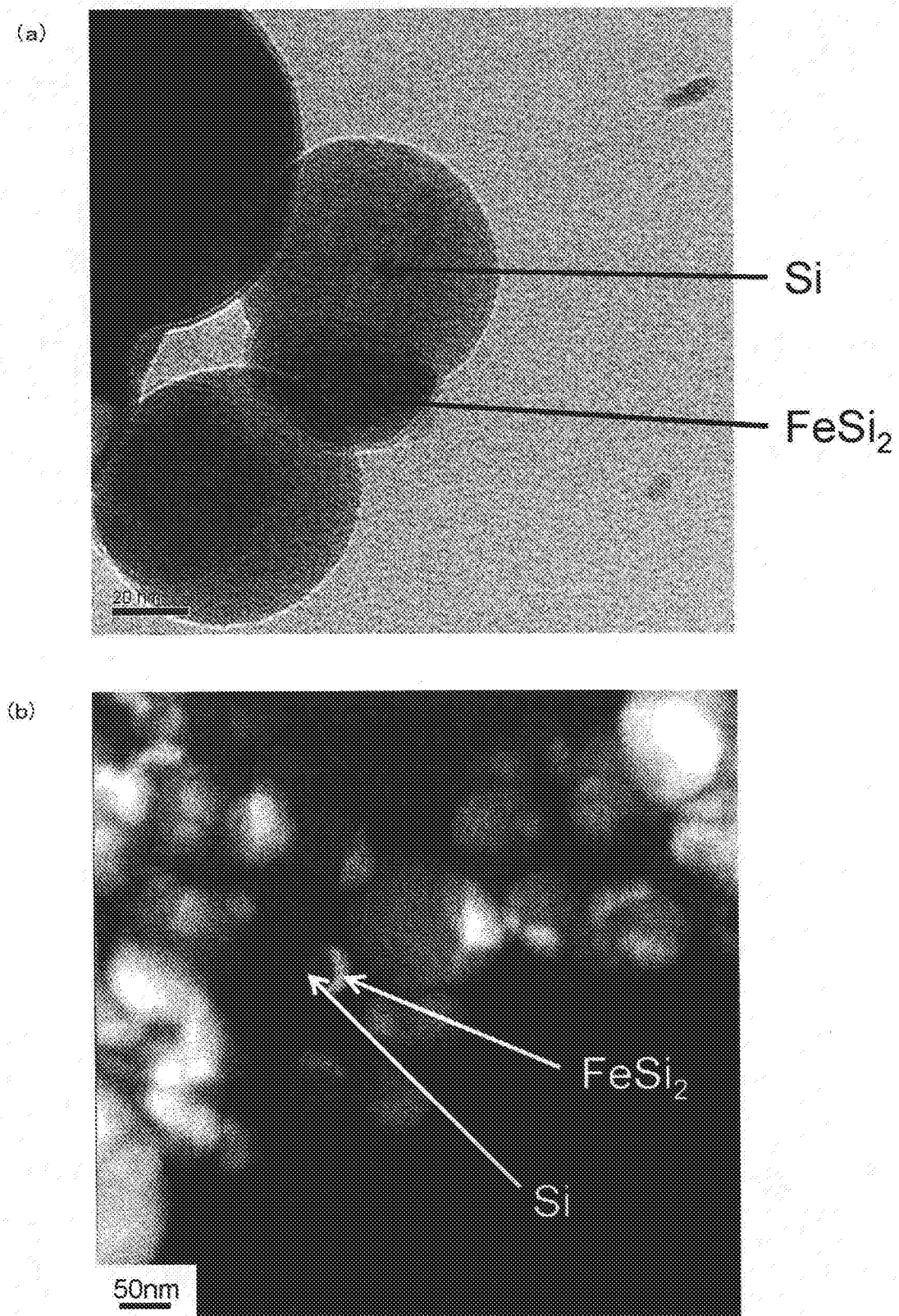


图12

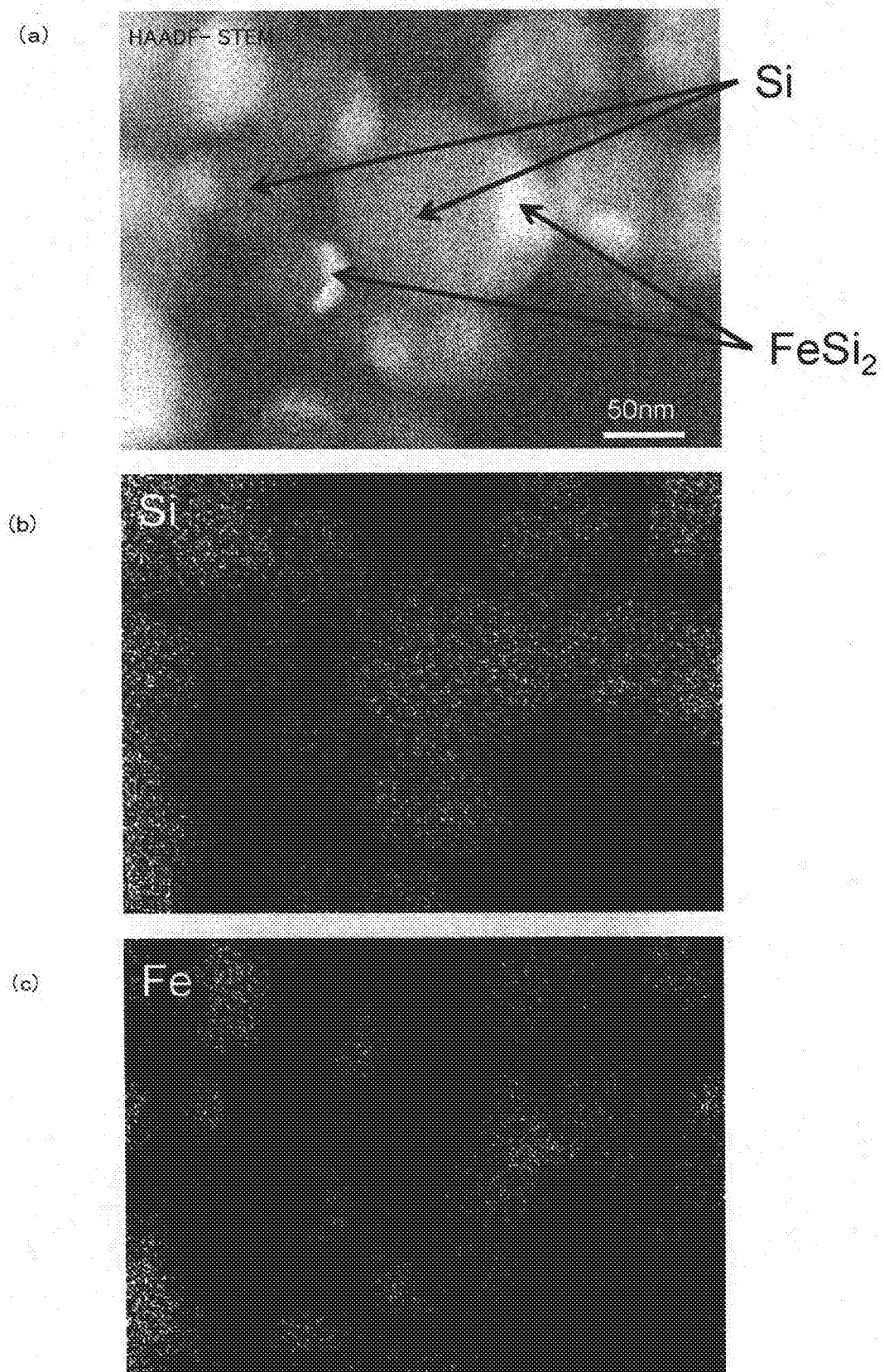


图13

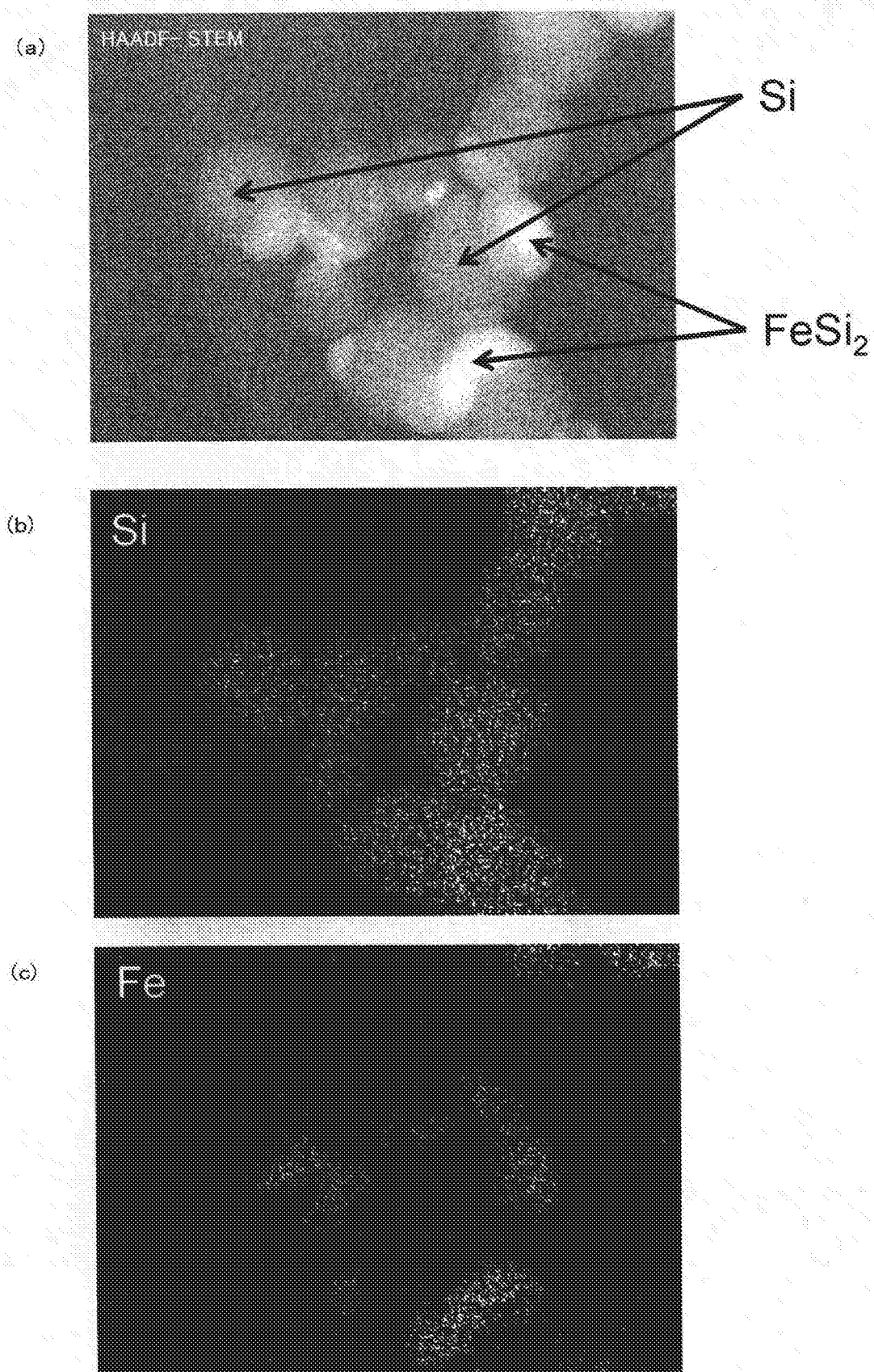


图14

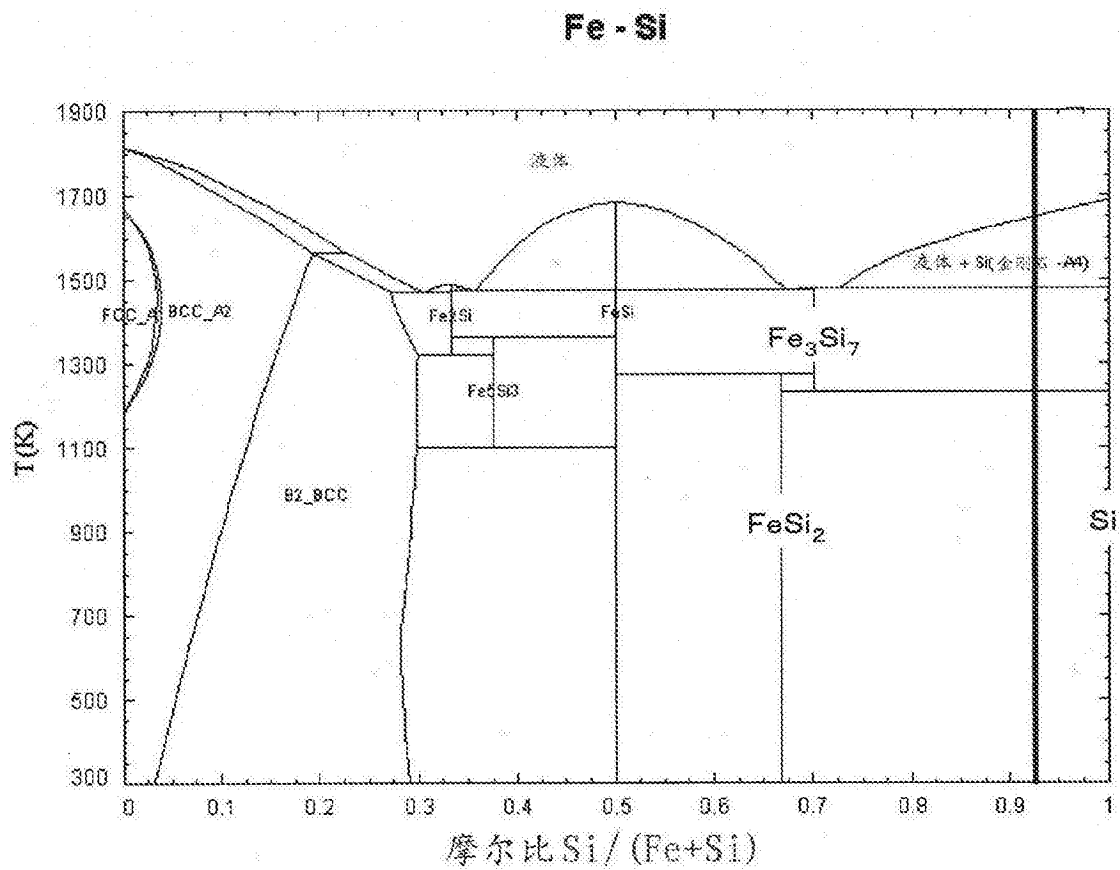


图15

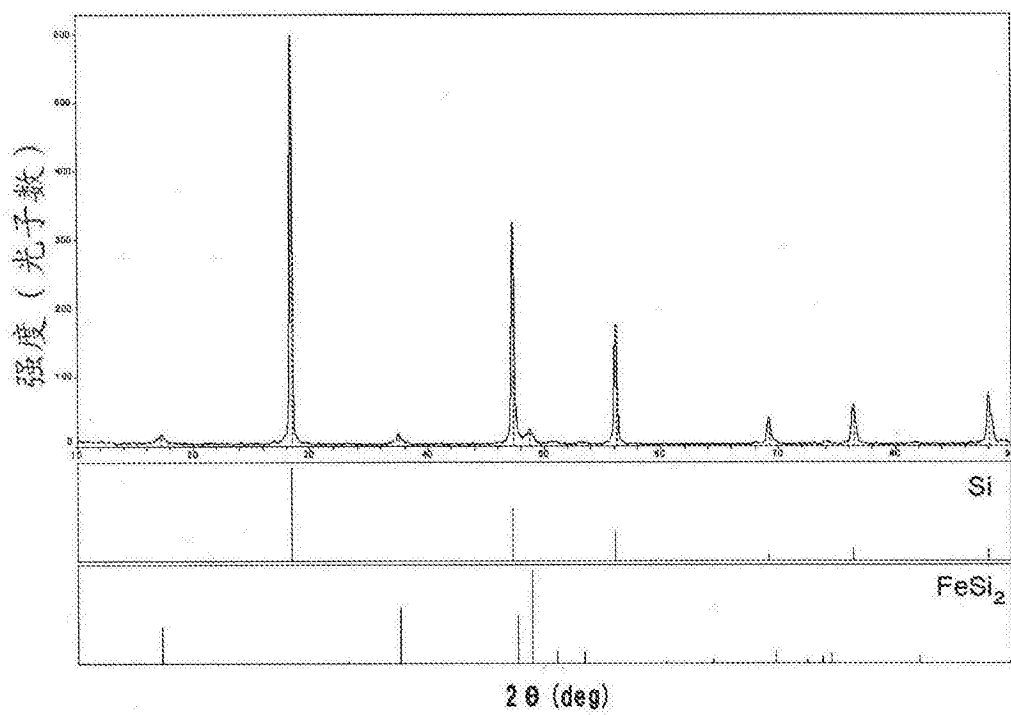


图16

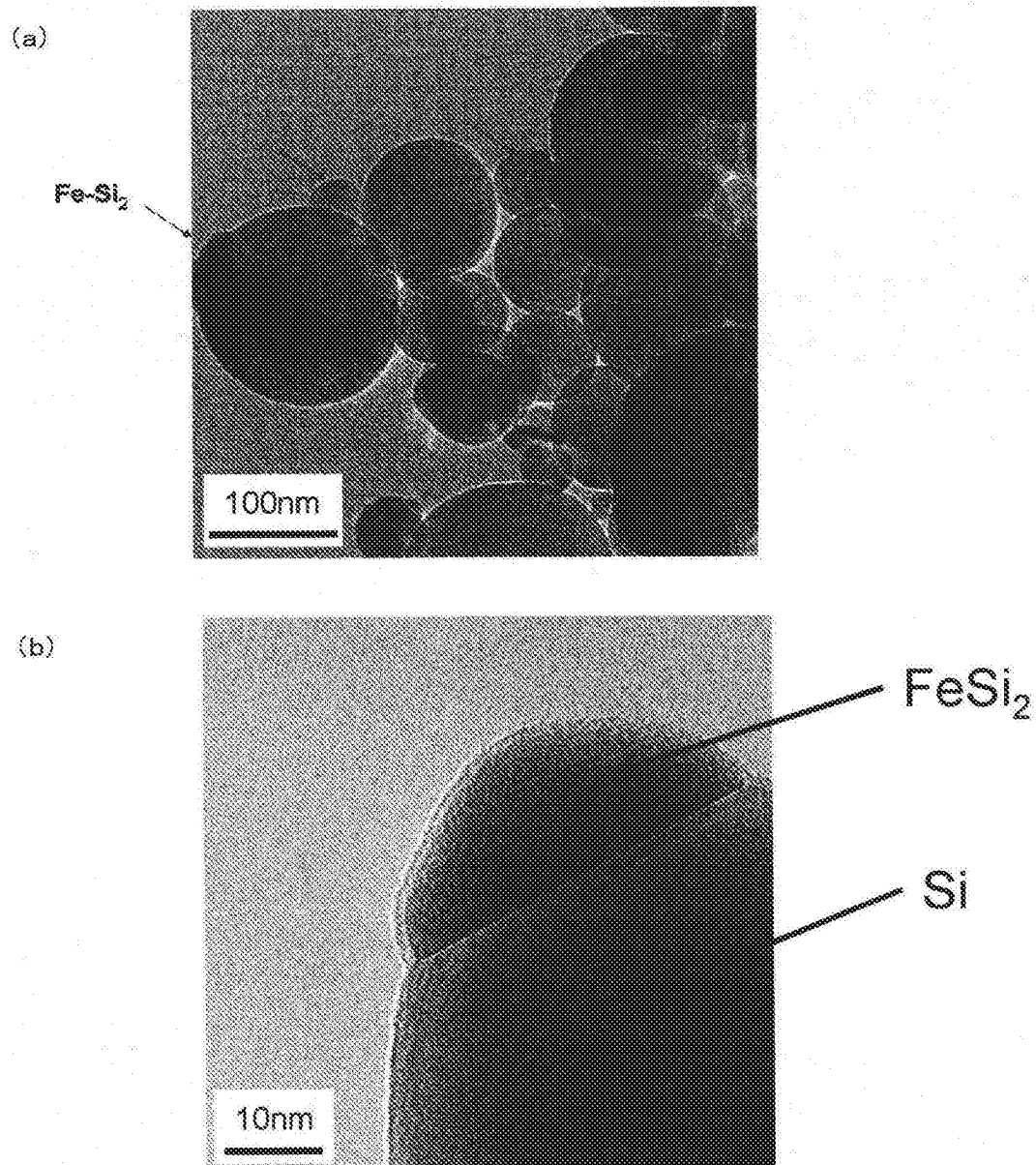


图17

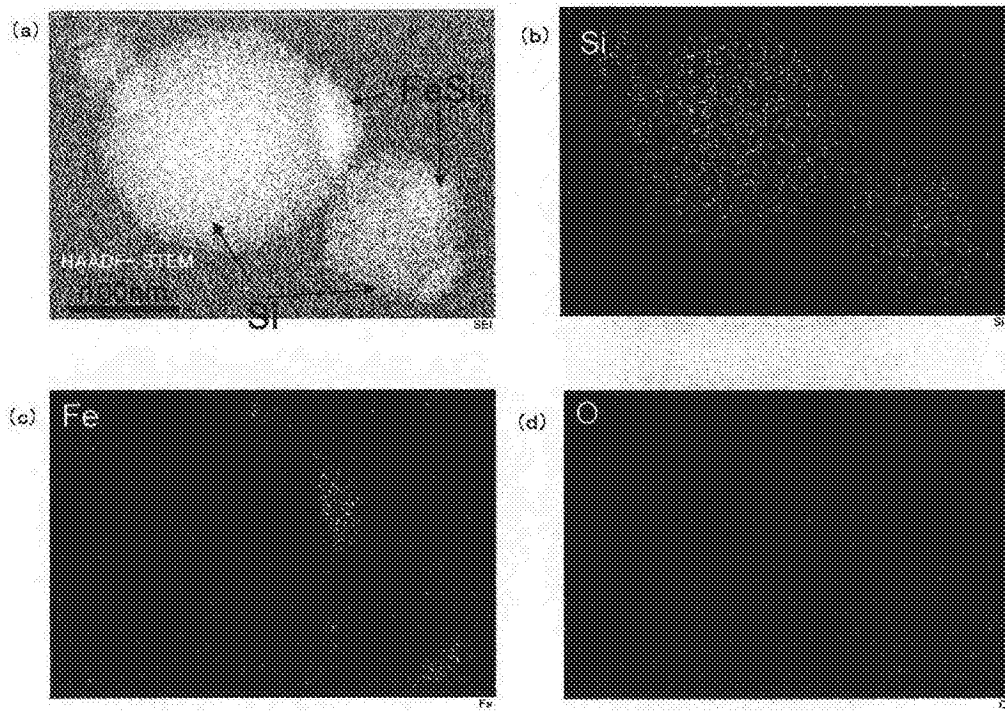


图18

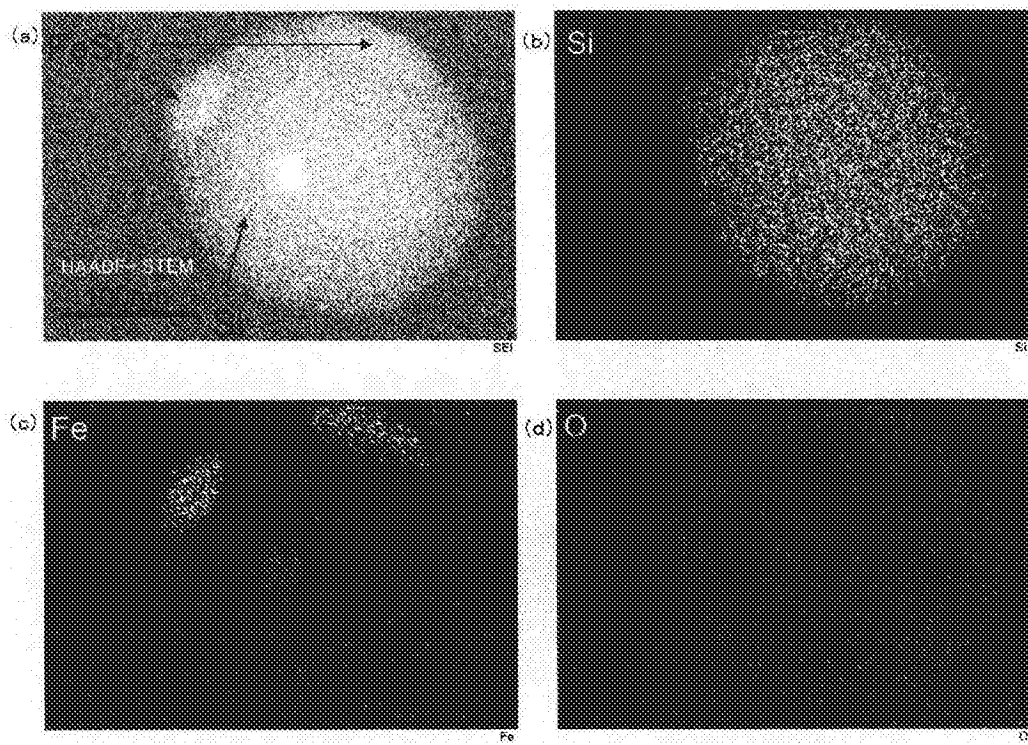


图19

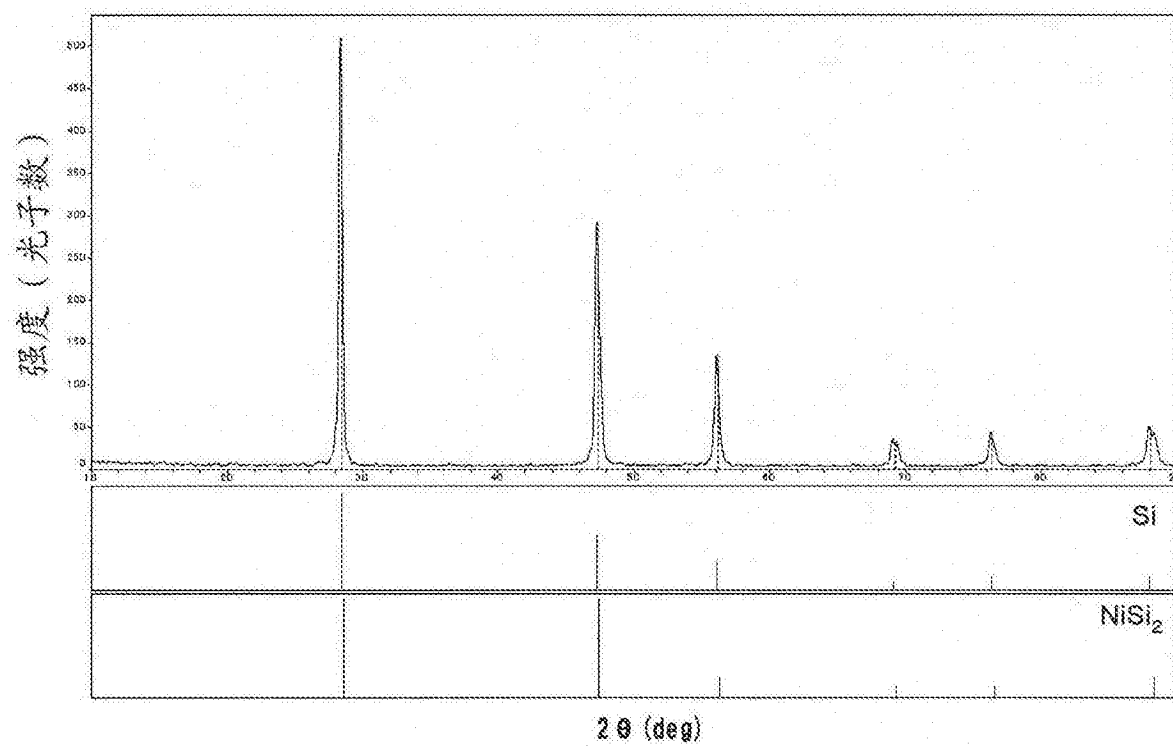


图20

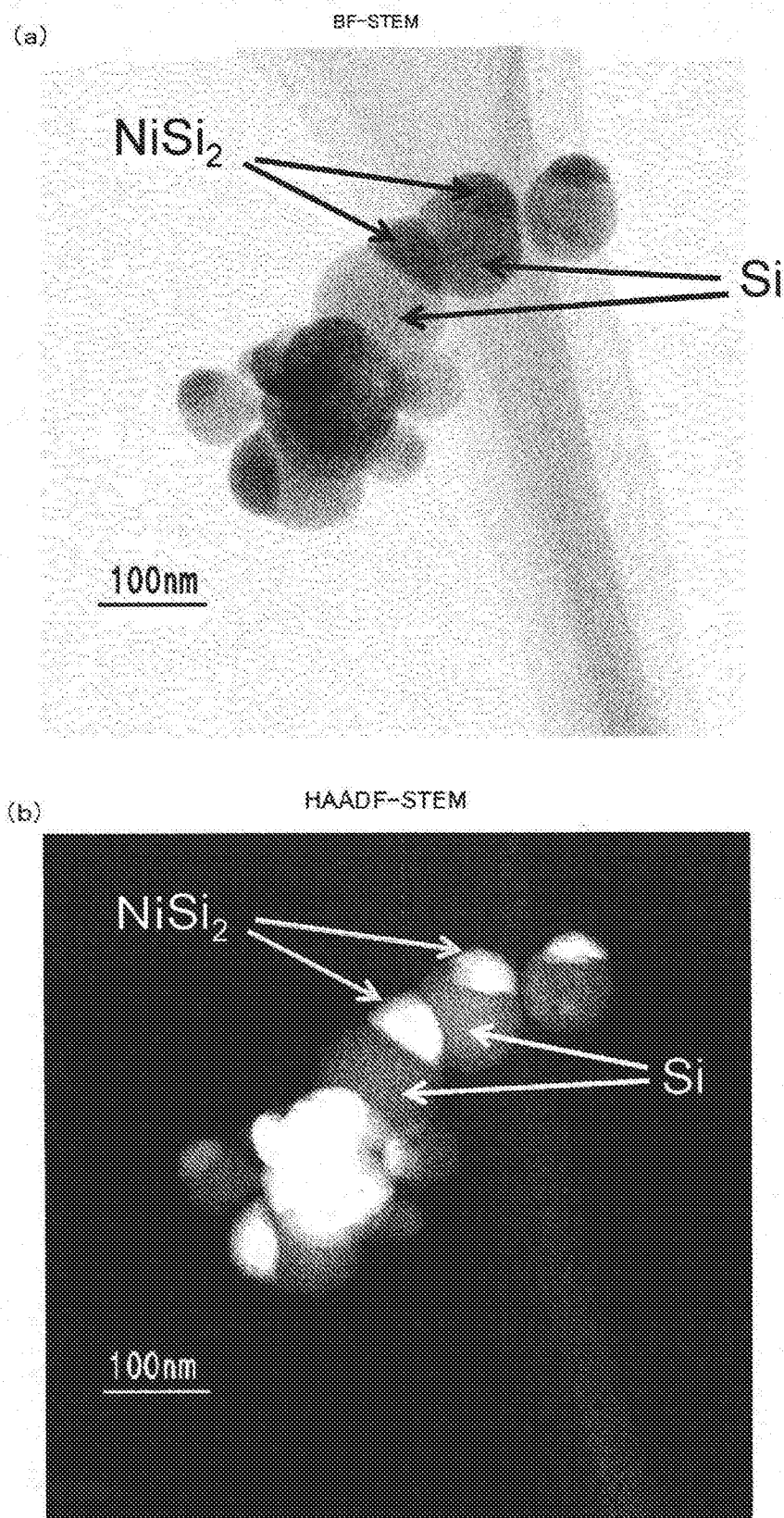


图21

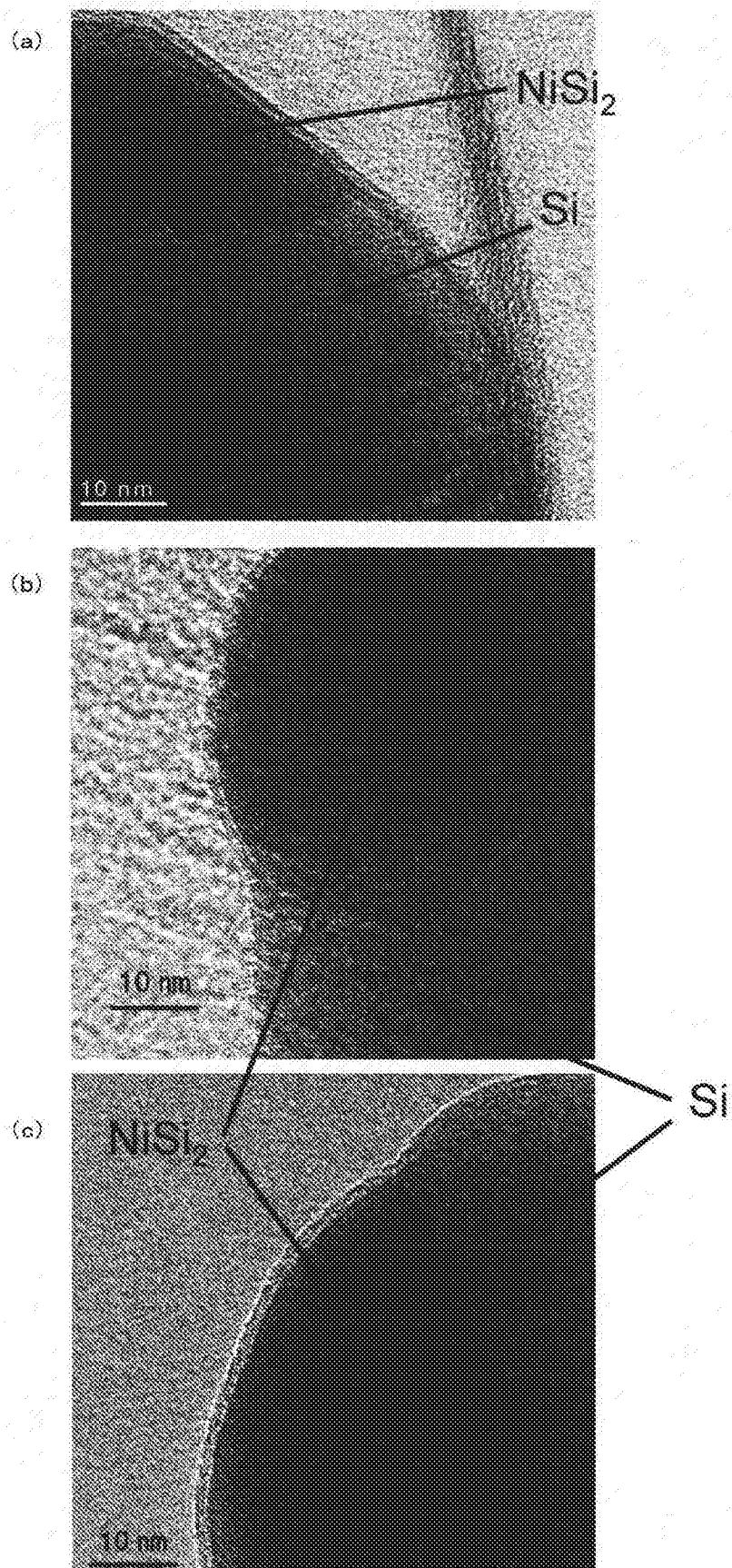


图22

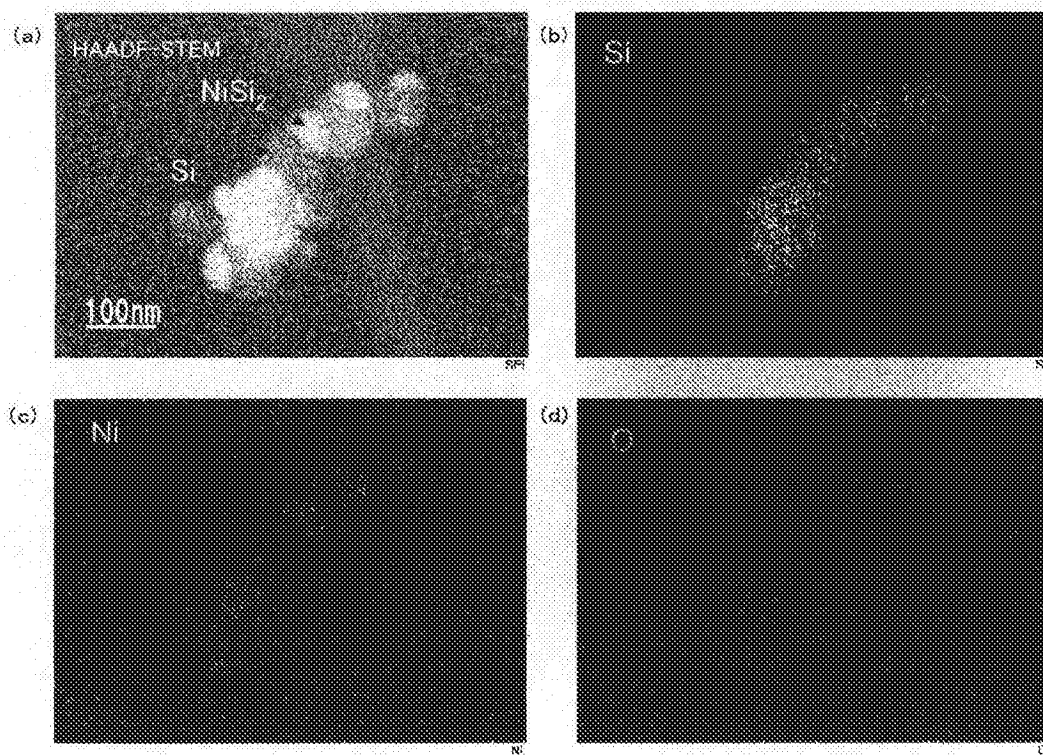


图23

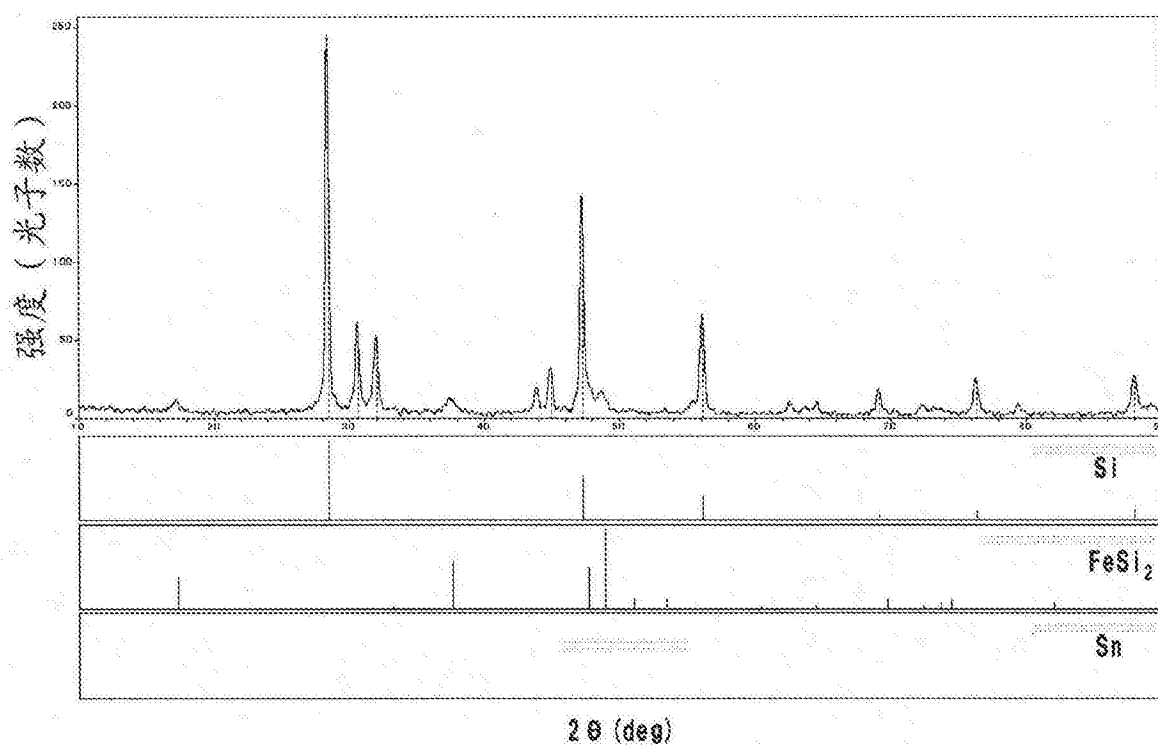


图24

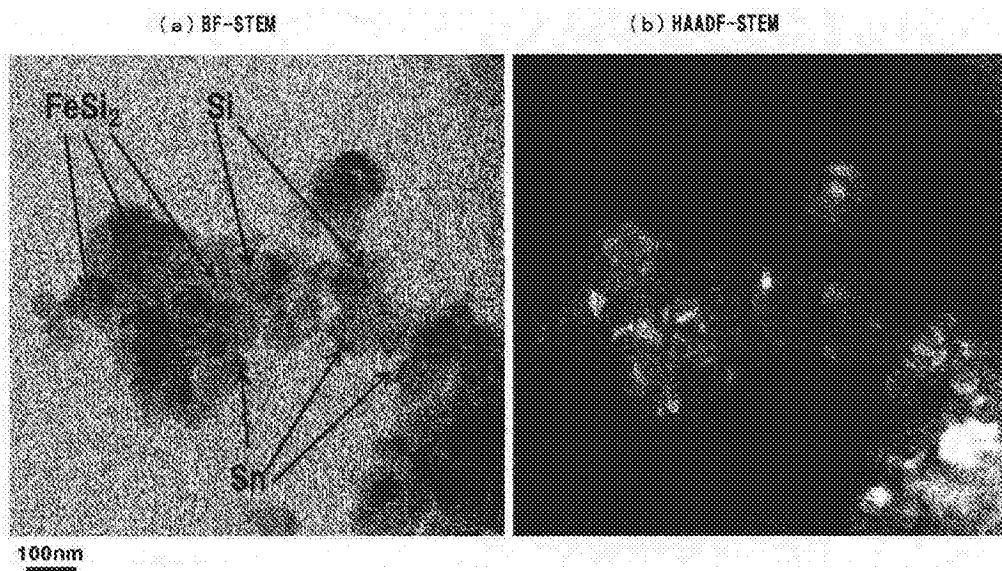


图25

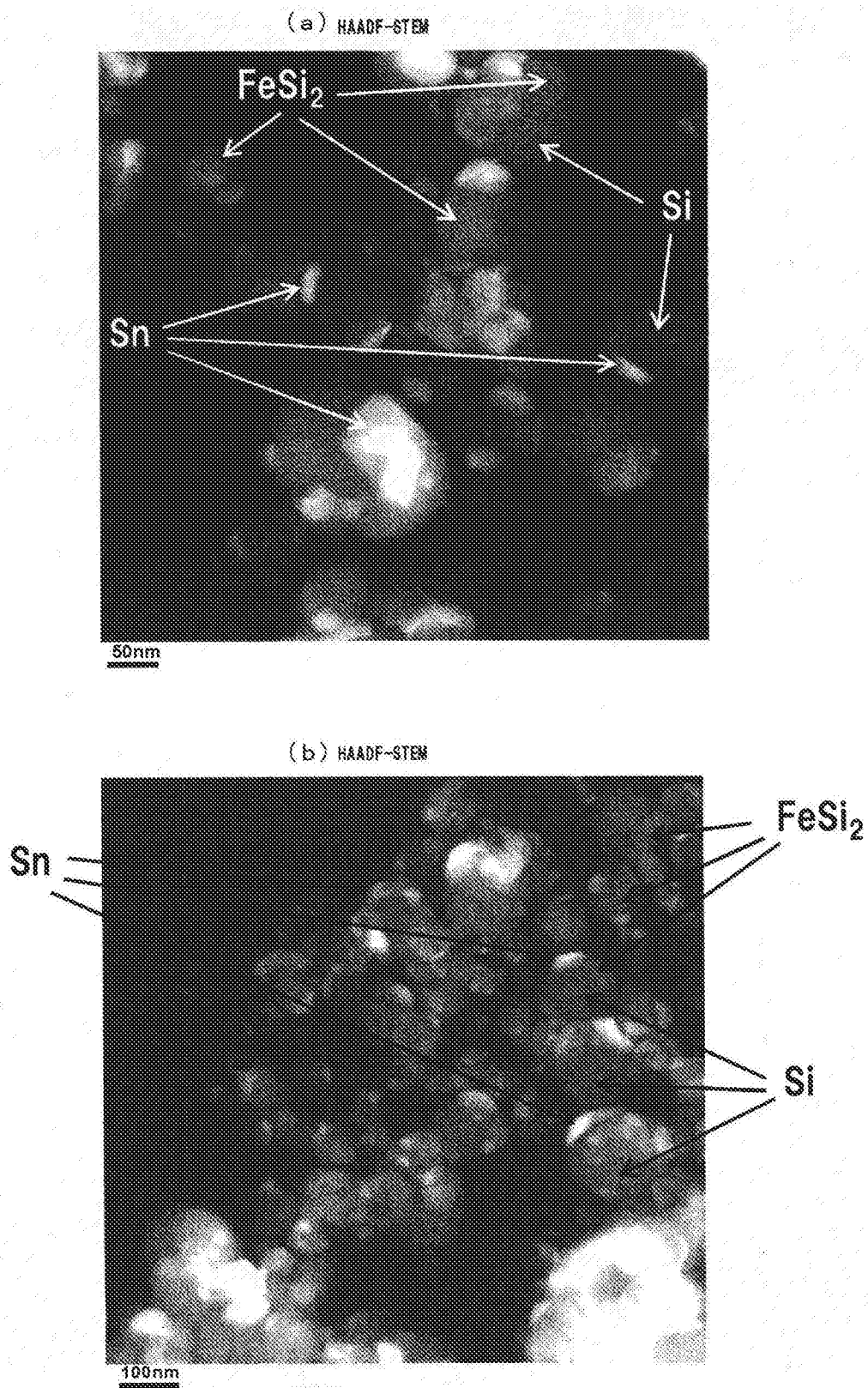


图26

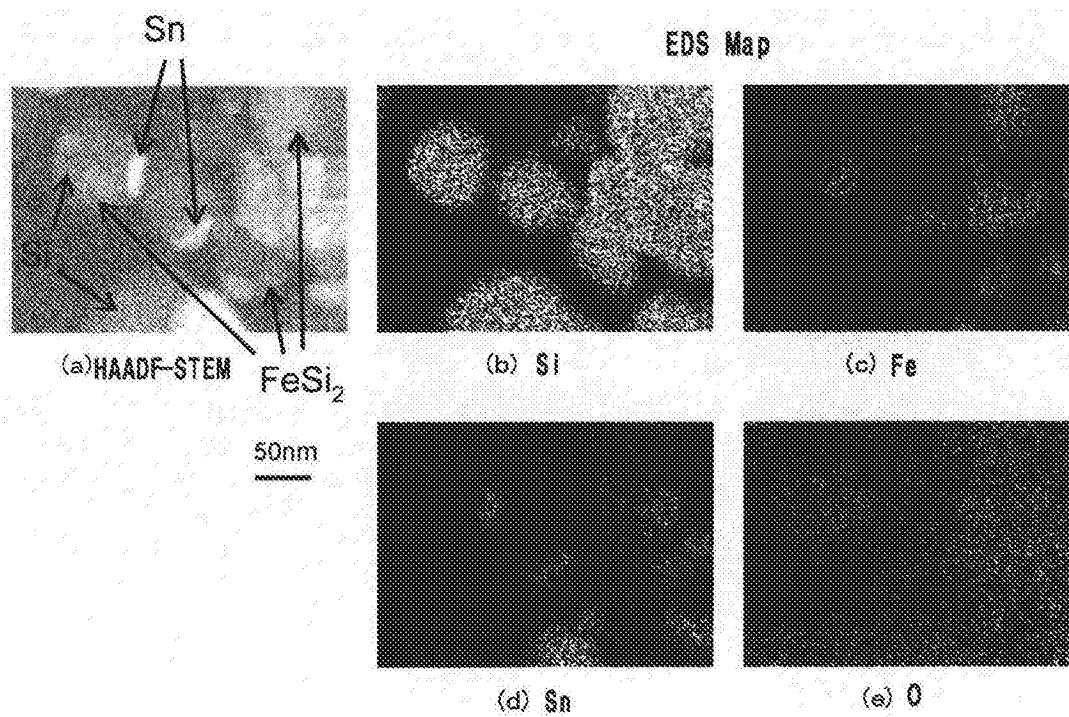


图27

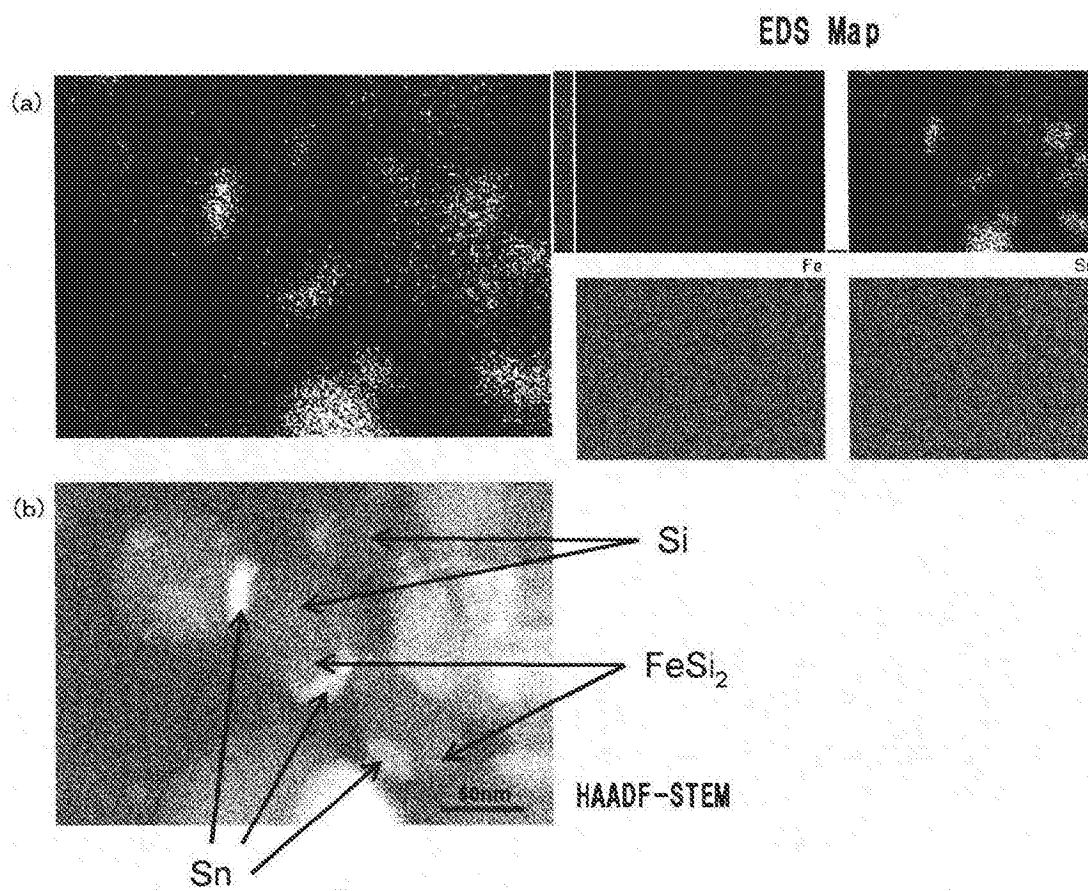


图28

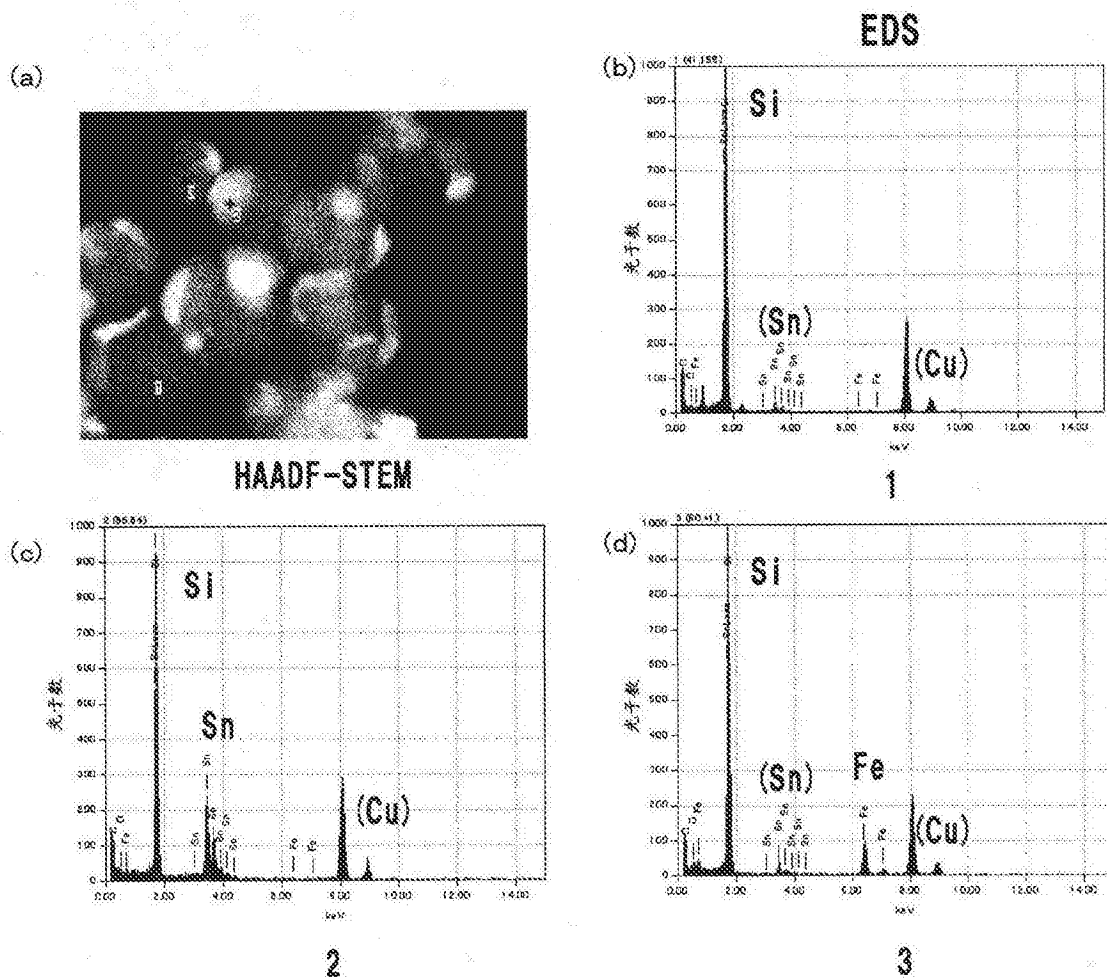


图29

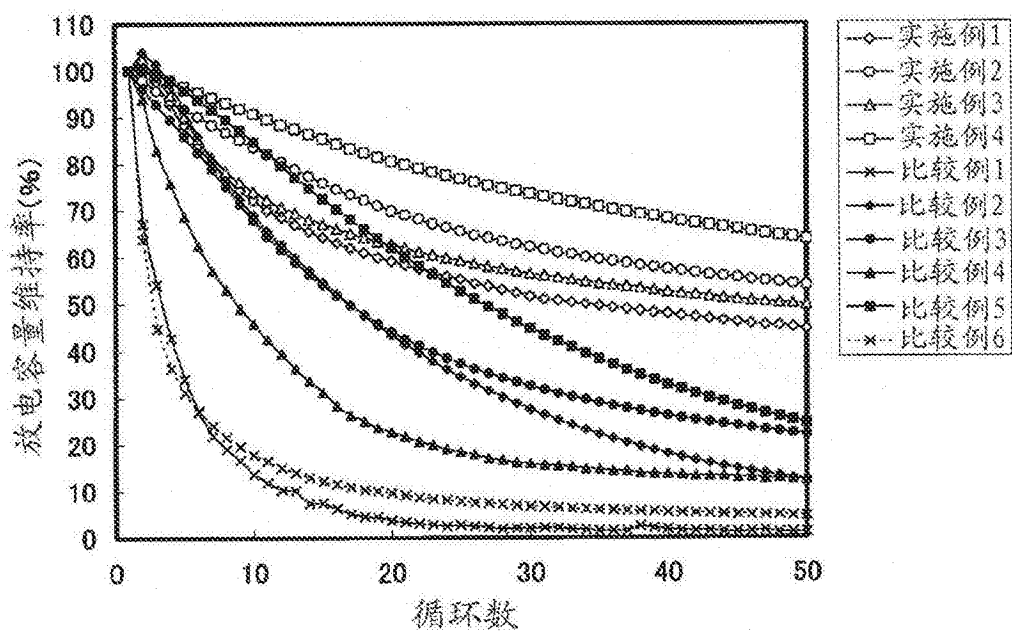


图30