



(10) 授权公告号 CN 108701824 B

(45) 授权公告日 2022.03.11

(21) 申请号 201780011304.X

(22) 申请日 2017.01.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 108701824 A

(43) 申请公布日 2018.10.23

(30) 优先权数据
2016-026356 2016.02.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2018.08.15

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2017/002851 2017.01.27

(87) PCT国际申请的公布数据
W02017/141661 JA 2017.08.24

(73) 专利权人 信越化学工业株式会社
地址 日本东京都

(72) 发明人 栗野英和 松野拓史 加茂博道
广濑贵一 古屋昌浩

(74) 专利代理机构 北京路浩知识产权代理有限公司 11002

代理人 张晶 谢顺星

(51) Int.Cl.
H01M 4/48 (2006.01)
H01M 4/13 (2006.01)
H01M 4/133 (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 103891014 A, 2014.06.25
JP 2015149224 A, 2015.08.20
CN 104979524 A, 2015.10.14
CN 104603993 A, 2015.05.06
JP 2015153520 A, 2015.08.24
US 5656391 A, 1997.08.12
EP 0929111 A1, 1999.07.14
CN 102263242 A, 2011.11.30
CN 103229337 A, 2013.07.31

审查员 崔彩艳

权利要求书2页 说明书23页 附图3页

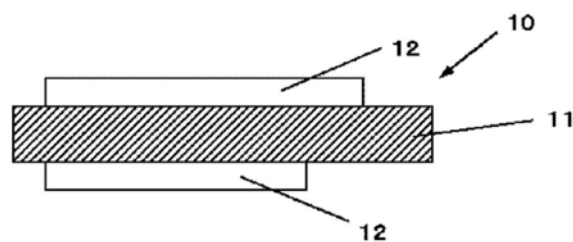
(54) 发明名称

负极活性物质、混合负极活性物质、二次电池用负极、二次电池、及负极活性物质的制造

(57) 摘要

本发明为一种负极活性物质,其包含负极活性物质颗粒,其特征在于,所述负极活性物质颗粒含有包含硅化合物(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)的硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 中的至少一种以上,所述负极活性物质颗粒在表面包含 Li_2CO_3 和 LiOH ,相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 Li_2CO_3 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下,并且相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 LiOH 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下。由此,本发明提供一种负极活性物质,将其用作二次电池的负极活性物质时,能够提高初期充放电特性及

循环特性。



1. 一种负极活性物质,其为包含负极活性物质颗粒的负极活性物质,其特征在于,所述负极活性物质颗粒含有包含硅化合物 SiO_x 的硅化合物颗粒,其中, $0.5 \leq x \leq 1.6$,所述硅化合物颗粒含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 中的至少一种,所述负极活性物质颗粒在表面包含 Li_2CO_3 及 LiOH ,相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 Li_2CO_3 的含量为0.01质量%以上且5.00质量%以下,并且,相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 LiOH 的含量为0.01质量%以上且5.00质量%以下,
- 制作由包含所述负极活性物质与碳系活性物质的混合物的负极电极、及对电极锂构成的试验电池,在该试验电池中,实施30次由以使锂插入所述负极活性物质中的方式来使电流流动的充电、及以使锂从所述负极活性物质脱离的方式来使电流流动的放电构成的充放电,并描绘出显示将各充放电中的放电容量 Q 利用以所述对电极锂为基准的所述负极电极的电位 V 进行微分而得到的微分值 dQ/dV 与所述电位 V 的关系的图表,此时,进行第 X 次以后的放电时,所述负极电极的电位 V 在 $0.4\text{V} \sim 0.55\text{V}$ 的范围内具有峰,其中, $1 \leq X \leq 30$ 。
2. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,以使所述负极活性物质颗粒与纯水的质量比成为1:20的方式,将所述负极活性物质颗粒分散于所述纯水中并进行过滤而得到的过滤液的 pH 值为 $10 \sim 13$ 。
3. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,将所述负极活性物质颗粒分散于纯水中并进行过滤而得到的过滤液中所包含的锂与硅的摩尔比 $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}$ 为 $10 \geq M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}} \geq 0.5$ 的关系。
4. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,所述硅化合物颗粒的根据X射线衍射而得到的由 $\text{Si}(111)$ 晶面产生的衍射峰的半值宽度 2θ 为 1.2° 以上,同时,对应于该晶面的微晶尺寸为 7.5nm 以下。
5. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,在所述硅化合物颗粒中,由 ^{29}Si -MAS-NMR波谱得到的化学位移值为 $-60 \sim -95\text{ppm}$ 处所呈现的硅及硅酸锂区域的最大峰强度值 A 、与化学位移值为 $-96 \sim -150\text{ppm}$ 处所呈现的 SiO_2 区域的峰强度值 B 满足 $A > B$ 的关系。
6. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且 $15\mu\text{m}$ 以下。
7. 根据权利要求1所述的负极活性物质,其特征在于,所述负极活性物质颗粒在表层部包含碳材料。
8. 根据权利要求7所述的负极活性物质,其特征在于,所述碳材料的平均厚度为 10nm 以上且 5000nm 以下。
9. 一种混合负极活性物质材料,其特征在于,包含权利要求1所述的负极活性物质与碳系活性物质。
10. 一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,包含权利要求9所述的混合负极活性物质材料,所述负极活性物质的质量相对于所述负极活性物质与所述碳系活性物质的质量的合计的比例为6质量%以上。
11. 一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,具有由权利要求9所述的混合负极活性物质材料形成的负极活性物质层与负极集电体,

所述负极活性物质层形成在所述负极集电体上，

所述负极集电体包含碳和硫，且它们的含量均为100质量ppm以下。

12. 一种锂离子二次电池，其特征在于，使用了包含权利要求1~8中任一项所述的负极活性物质的负极作为负极。

13. 一种负极活性物质的制造方法，其为制造包含含有硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒的负极活性物质的方法，其特征在于，

包含制作含有硅化合物 SiO_x 的硅化合物颗粒的工序及在所述硅化合物颗粒中插入锂的工序来制作负极活性物质颗粒，其中， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，

进一步，利用在所述负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂的工序、及使用包含水的溶液来清洗所述在表面生成氮化锂的负极活性物质颗粒从而在所述负极活性物质颗粒的表面生成 Li_2CO_3 和 LiOH 的工序来制作：相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 Li_2CO_3 的含量为0.01质量%以上且5.00质量%以下，并且相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 LiOH 的含量为0.01质量%以上且5.00质量%以下的所述负极活性物质颗粒，

并使用该制作成的所述负极活性物质颗粒来制造负极活性物质。

14. 根据权利要求13所述的负极活性物质的制造方法，其特征在于，在所述负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂的工序，通过使所述负极活性物质颗粒、锂化合物及氮气在分散液中进行接触来进行，或者通过将所述负极活性物质颗粒与 LiH 混合并在包含氮气的惰性气氛下加热来进行。

15. 一种锂离子二次电池的制造方法，其特征在于，使用利用权利要求13或14所述的负极活性物质的制造方法而制造的负极活性物质来制作负极，并使用该制作成的负极来制造锂离子二次电池。

负极活性物质、混合负极活性物质、二次电池用负极、二次电池、及负极活性物质的制造

技术领域

[0001] 本发明涉及负极活性物质、混合负极活性物质材料、非水电解质二次电池用负极、锂离子二次电池、及负极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,以移动终端等为代表的小型电子设备广泛普及,强烈要求进一步的小型化、轻量化及长寿化。针对这种市场要求,正在进行一种特别小型且轻量、能够获得高能量密度的二次电池的开发。该二次电池的应用并不限于小型电子设备,也在研究该二次电池在以汽车等为代表的大型电子设备、以房屋等为代表的蓄电系统中的应用。

[0003] 其中,由于锂离子二次电池易于实行小型化及高容量化,而且能够获得比铅电池、镍镉电池更高的能量密度,因此备受期待。

[0004] 上述锂离子二次电池具备正极及负极、隔板、及电解液,且负极包含与充放电反应相关的负极活性物质。

[0005] 作为该负极活性物质,广泛使用碳系活性物质,另一方面,根据最近的市场要求谋求电池容量的进一步提高。为了提高电池容量,正在研究将硅用作负极活性物质材料。原因在于,硅的理论容量(4199mAh/g)比石墨的理论容量(372mAh/g)大10倍以上,因此可期待电池容量的大幅提高。作为负极活性物质材料的硅材料的开发中,不仅对硅单体,也在对以合金、氧化物为代表的化合物等进行研究。此外,关于活性物质形状,就碳系活性物质而言,正在研究从标准涂布型到直接沉积于集电体的一体型。

[0006] 然而,若使用硅作为负极活性物质的主原料,则在充放电时负极活性物质会膨胀收缩,因此主要容易在负极活性物质表层附近碎裂。此外,在活性物质内部会生成离子性物质,使负极活性物质成为易于碎裂的物质。若负极活性物质表层碎裂,则因此产生新表面,活性物质的反应面积增加。此时,由于在新表面发生电解液的分解反应的同时,在新表面上形成作为电解液的分解物的覆膜,因此耗费电解液。因此,循环特性易于降低。

[0007] 至此,为了提高电池初期效率和循环特性,对以硅材料为主要材料的锂离子二次电池用负极材料、电极构成进行了各种研究。

[0008] 具体而言,出于获得良好的循环特性或高安全性的目的,使用气相法来使硅及非晶二氧化硅同时沉积(例如参照专利文献1)。此外,为了获得高电池容量或安全性,在硅氧化物颗粒的表层设置碳材料(导电材料)(例如参照专利文献2)。进一步,为了改善循环特性并获得高输入输出特性,制作含有硅及氧的活性物质,并且形成在集电体附近的氧比率高的活性物质层(例如参照专利文献3)。此外,为了提高循环特性,使硅活性物质中含有氧,并以平均含氧量为40at%以下、且集电体附近的位置的含氧量增多的方式形成(例如参照专利文献4)。

[0009] 此外,为了改善首次充放电效率,使用含有Si相、 SiO_2 、 M_yO 金属氧化物的纳米复合物(例如参照专利文献5)。此外,为了改善循环特性,将 SiO_x ($0.8 \leq x \leq 1.5$, 粒径范围=1 μm

~50 μm)与碳材料混合并进行高温烧成(例如参照专利文献6)。此外,为了改善循环特性,将负极活性物质中的氧相对于硅的摩尔比设为0.1~1.2,并以活性物质在集电体界面附近的摩尔比的最大值与最小值的差为0.4以下的范围的方式进行活性物质的控制(例如参照专利文献7)。此外,为了提高电池负荷特性,使用含有锂的金属氧化物(例如参照专利文献8)。此外,为了改善循环特性,在硅材料表层形成硅烷化合物等的疏水层(例如参照专利文献9)。此外,为了改善循环特性,通过使用氧化硅并在其表层形成石墨覆膜来赋予导电性(例如参照专利文献10)。在专利文献10中,关于由石墨覆膜的拉曼光谱获得的位移值,在1330 cm^{-1} 和1580 cm^{-1} 处出现宽峰,并且它们的强度比 I_{1330}/I_{1580} 为 $1.5 < I_{1330}/I_{1580} < 3$ 。此外,为了高电池容量、循环特性的改善,使用一种具有分散在二氧化硅中的硅微晶相的颗粒(例如参照专利文献11)。此外,为了提高过充电、过放电特性,使用将硅与氧的原子数比控制为1:y ($0 < y < 2$)的硅氧化物(例如参照专利文献12)。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:日本特开2001-185127号公报

[0013] 专利文献2:日本特开2002-042806号公报

[0014] 专利文献3:日本特开2006-164954号公报

[0015] 专利文献4:日本特开2006-114454号公报

[0016] 专利文献5:日本特开2009-070825号公报

[0017] 专利文献6:日本特开2008-282819号公报

[0018] 专利文献7:日本特开2008-251369号公报

[0019] 专利文献8:日本特开2008-177346号公报

[0020] 专利文献9:日本特开2007-234255号公报

[0021] 专利文献10:日本特开2009-212074号公报

[0022] 专利文献11:日本特开2009-205950号公报

[0023] 专利文献12:日本专利第2997741号说明书

发明内容

[0024] 本发明要解决的技术问题

[0025] 如上所述,近年来,以电子设备为代表的小型移动设备的高性能化、多功能化不断进展,要求作为其主电源的锂离子二次电池的电池容量的增加。作为解决该问题的方法之一,期望开发一种由使用硅材料作为主要材料的负极构成的锂离子二次电池。此外,期望使用硅材料的锂离子二次电池的首次效率及循环特性与使用碳系活性物质的锂离子二次电池同等近似。然而,尚未提出一种显示与使用碳系活性物质的锂离子二次电池同等的首次效率及循环稳定性的负极活性物质。

[0026] 本发明是鉴于如上所述的问题而完成的,其目的在于提供一种用作二次电池的负极活性物质时,能够提高初期充放电特性及循环特性的负极活性物质、包含该负极活性物质的混合负极活性物质材料、具有由该负极活性物质形成的负极活性物质层的负极电极、及使用本发明的负极活性物质的锂离子二次电池。此外,本发明的目的在于提供一种制造能够提高初期充放电特性及循环特性的本发明的负极活性物质的方法。

[0027] 解决技术问题的技术手段

[0028] 为了达成上述目的,本发明提供一种负极活性物质,其为包含负极活性物质颗粒的负极活性物质,其特征在于,所述负极活性物质颗粒含有包含硅化合物(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)的硅化合物颗粒,所述硅化合物颗粒含有 Li_2SiO_3 及 Li_4SiO_4 中的至少一种以上,所述负极活性物质颗粒在表面包含 Li_2CO_3 及 LiOH ,相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 Li_2CO_3 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下,并且,相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 LiOH 的含量为0.01质量%以上、5.00 质量%以下。

[0029] 由于本发明的负极活性物质包含含有硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒(也称为硅系活性物质颗粒),因此能够提高电池容量。此外,由于预先将硅化合物中的、在电池充放电时的插入锂或使脱离锂时会不稳定化的 SiO_2 成分部分改性成硅酸锂,因此能够减少在充电时产生的不可逆容量。进一步,通过使 Li_2CO_3 及 LiOH 存在于负极活性物质表面,从而使锂易于扩散,因此电子传导性得到提高。此处,若 Li_2CO_3 及 LiOH 的含量各自小于0.01质量%,则在锂扩散时作为介质的锂的量过少,因此电子传导性变差。此外,若 Li_2CO_3 及 LiOH 的含量各自大于5.00质量%,则这些Li化合物的量过多,因此电子传导性变差。即,若 Li_2CO_3 及 LiOH 的含量各自为0.01质量%以上、5.00质量%以下,则能够获得良好的电子传导性,因此能够获得最适合于充放电的表面状态。其结果,二次电池的初期效率及循环特性得到提高。

[0030] 此时,优选以使所述负极活性物质颗粒与纯水的质量比成为1:20的方式,将所述负极活性物质分散于所述纯水中并进行过滤而得到的过滤液的pH值为10~13。

[0031] 若为这样的负极活性物质,则其在制作负极时使用的浆料中的稳定性高,因此能够进一步提高二次电池的初期效率及循环特性。

[0032] 此外此时,优选将所述负极活性物质颗粒分散于纯水中并进行过滤而得到的过滤液中所包含的锂与硅的摩尔比 $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}$ 为 $10 \geq M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}} \geq 0.5$ 的关系。

[0033] 若 $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}} \geq 0.5$,则可以说存在充分的量的作为用于锂扩散的介质的锂,因此电子传导性进一步提高。此外,若 $10 \geq M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}$,则可以说Li 化合物的量更适当,因此电子传导性进一步提高。因此,满足 $10 \geq M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}} \geq 0.5$ 时,成为一种能够进一步提高二次电池的初期效率及循环特性的负极活性物质。

[0034] 此外,优选所述硅化合物颗粒的根据X射线衍射而得到的由Si (111) 晶面产生的衍射峰的半值宽度(2 θ)为1.2°以上,同时,对应于该晶面的微晶尺寸为7.5nm以下。

[0035] 若将硅化合物颗粒具有上述硅结晶性的负极活性物质用作锂离子二次电池的负极活性物质,则能够获得更良好的循环特性及初期充放电特性。

[0036] 此外,优选在本发明的负极活性物质的所述硅化合物颗粒中,由 ^{29}Si - MAS-NMR波谱得到的化学位移值为-60~-95ppm处所呈现的硅及硅酸锂区域的最大峰强度值A、与化学位移值为-96~-150ppm处所呈现的 SiO_2 区域的峰强度值B满足 $A > B$ 的关系。

[0037] 在硅化合物颗粒中,若以 SiO_2 成分为基准的Si及 Li_2SiO_3 的量越多,则成为一种能够充分获得由锂的插入带来的电池特性的提高效果的负极活性物质。

[0038] 此外,优选:制作由包含所述负极活性物质与碳系活性物质的混合物的负极电极、及对电极锂(counter electrode Li)构成的试验电池,在该试验电池中,实施30次由以使锂插入所述负极活性物质中的方式来使电流流动的充电、及以使锂从该负极活性物质脱离的方式来使电流流动的放电构成的充放电,并描绘出显示利用以所述对电极锂为基准的所

述负极电极的电位 V 对各充放电中的放电容量 Q 进行微分而得到的微分值 dQ/dV 与所述电位 V 的关系的图表,此时,第 X 次以后 ($1 \leq X \leq 30$) 的放电时,所述负极电极的电位 V 在 $0.4V \sim 0.55V$ 的范围内具有峰。

[0039] $V-dQ/dV$ 曲线中的上述峰与硅材料的峰类似,且在更高电位侧的放电曲线急剧地上升,因此在进行电池设计时,容易显现容量。此外,若上述峰在30次以内的充放电时显现,则成为一种能够形成稳定的块体 (bulk) 的负极活性物质。

[0040] 此外,优选所述负极活性物质颗粒的中值粒径为 $1.0\mu m$ 以上、 $15\mu m$ 以下。

[0041] 若中值粒径为 $1.0\mu m$ 以上,则能够抑制电池不可逆容量因每单位质量的表面积的增加而增加。另一方面,通过将中值粒径设为 $15\mu m$ 以下,颗粒不易碎裂,因此不易出现新表面。

[0042] 此外,优选所述负极活性物质颗粒在表层部包含碳材料。

[0043] 以此方式,通过使负极活性物质颗粒在其表层部包含碳材料,能够获得导电性的提高。

[0044] 此外,优选所述碳材料的平均厚度为 $10nm$ 以上、 $5000nm$ 以下。

[0045] 若碳材料的平均厚度为 $10nm$ 以上,则能够获得导电性的提高。此外,若进行包覆的碳材料的平均厚度为 $5000nm$ 以下,则通过将包含这样的负极活性物质颗粒的负极活性物质用于锂离子二次电池,能够确保充分量的硅化合物颗粒,因此能够抑制电池容量的下降。

[0046] 本发明提供一种混合负极活性物质材料,其特征在于,包含上述负极活性物质与碳系活性物质。

[0047] 以此方式,通过包含本发明的负极活性物质(硅系负极活性物质) 与碳系活性物质作为形成负极活性物质层的材料,能够提高负极活性物质层的导电性,同时能够缓和伴随充电的膨胀应力。此外,通过将硅系负极活性物质与碳系活性物质混合,能够增加电池容量。

[0048] 此外,为了达成上述目的,本发明提供一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,包含上述的混合负极活性物质材料,所述负极活性物质的质量相对于所述负极活性物质与所述碳系活性物质的质量的合计的比例为6质量%以上。

[0049] 若上述的负极活性物质(硅系负极活性物质) 的质量相对于负极活性物质(硅系负极活性物质) 与碳系活性物质的质量的合计的比例为6 质量%以上,则能够进一步提高电池容量。

[0050] 此外,为了达成上述目的,本发明提供一种非水电解质二次电池用负极,其特征在于,具有由上述的混合负极活性物质材料形成的负极活性物质层与负极集电体,所述负极活性物质层形成在所述负极集电体上,所述负极集电体包含碳和硫,同时它们的含量均为100质量ppm以下。

[0051] 以此方式,通过使构成负极电极的负极集电体包含如上所述的量的碳和硫,能够抑制充电时的负极电极的变形。

[0052] 此外,为了达成上述目的,本发明提供一种锂离子二次电池,其特征在于,使用了包含上述的负极活性物质的负极。

[0053] 若为使用了这样的包含负极活性物质的负极的锂离子二次电池,则为高容量并且能够获得良好的循环特性及初期充放电特性。

[0054] 此外,为了达成上述目的,本发明提供一种负极活性物质的制造方法,其为制造包含含有硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒的负极活性物质的方法,其特征在于,包含制作含有硅化合物(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)的硅化合物颗粒的工序、及在所述硅化合物颗粒中插入锂的工序来制作负极活性物质颗粒,并利用进一步在所述负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂的工序、及使用包含水的溶液来清洗所述在表面生成了氮化锂的负极活性物质颗粒从而在所述负极活性物质颗粒的表面生成 Li_2CO_3 和 LiOH 的工序来制作相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 Li_2CO_3 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下,并且相对于所述负极活性物质颗粒的质量的所述 LiOH 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下的所述负极活性物质颗粒,并使用该制作成的所述负极活性物质颗粒来制造负极活性物质。

[0055] 通过以此方式制造负极活性物质,能够制造一种在用作锂离子二次电池的负极活性物质时为高容量且具有良好的循环特性及初期充放电特性的负极活性物质。

[0056] 此时,优选所述在负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂的工序,通过使所述负极活性物质颗粒、锂化合物及氮在分散液中接触来进行、或者通过将所述负极活性物质颗粒与 LiH 混合并加热来进行。

[0057] 在本发明中,以此方式能够更确实地制作一种包含上述含量的 Li_2CO_3 及 LiOH 的负极活性物质颗粒。

[0058] 此外,为了达成上述目的,本发明提供一种锂离子二次电池的制造方法,其特征在于,使用利用上述负极活性物质的制造方法而制造的负极活性物质来制作负极,并使用该制作成的负极来制造锂离子二次电池。

[0059] 通过使用以上述方式制造的负极活性物质,能够制造高容量且具有良好的循环特性及初期充放电特性的锂离子二次电池。

[0060] 发明效果

[0061] 在用作二次电池的负极活性物质时,本发明的负极活性物质为高容量且能够获得良好的循环特性及初期充放电特性。此外,在包含该负极活性物质的混合负极活性物质材料、负极、及锂离子二次电池中也能够获得相同的效果。此外,根据本发明的负极活性物质的制造方法,能够制造在用作二次电池的负极活性物质时,具有良好的循环特性及初期充放电特性的负极活性物质。

附图说明

[0062] 图1是表示本发明的非水电解质二次电池用负极的构成的剖面图。

[0063] 图2是在利用氧化还原法进行改性时,由硅化合物颗粒测定的 ^{29}Si -MAS-NMR波谱的一个例子。

[0064] 图3是在利用热掺杂法进行改性时,由硅化合物颗粒测定的 ^{29}Si -MAS-NMR波谱的一个例子。

[0065] 图4是表示过滤液的中和滴定的滴定曲线的一个例子的图。

[0066] 图5是表示本发明的锂二次电池的构成例(层压膜型)的图。

[0067] 图6是表示硅系活性物质颗粒相对于负极活性物质的总量的比例与二次电池的电池容量的增加率的关系的图表。

具体实施方式

[0068] 以下,对本发明的实施方式进行说明,但本发明并不限于此。

[0069] 如上所述,作为增加锂离子二次电池的电池容量的方法之一,正在研究将使用硅材料作为主要材料的负极用作锂离子二次电池的负极。虽然期望该使用了硅材料的锂离子二次电池的初期充放电特性及循环特性与使用了碳系活性物质的锂离子二次电池的初期充放电特性及循环特性同等近似,但是尚未提出一种具有与使用了碳系活性物质的锂离子二次电池相同的初期充放电特性及循环特性的负极活性物质。

[0070] 因此,本申请的发明人为了获得一种在使用于二次电池时为高电池容量、且循环特性及首次效率良好的负极活性物质,反复进行了深入研究,从而完成了本发明。

[0071] 本发明的负极活性物质包含负极活性物质颗粒。而且,负极活性物质颗粒含有包含硅化合物(SiO_x ; $0.5 \leq x \leq 1.6$)的硅化合物颗粒。该硅化合物颗粒含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一种以上的硅酸锂。而且,负极活性物质颗粒在表面包含 Li_2CO_3 及 LiOH ,相对于负极活性物质颗粒的质量的 Li_2CO_3 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下,并且,相对于负极活性物质颗粒的质量的 LiOH 的含量为0.01质量%以上、5.00 质量%以下。

[0072] 由于这样的负极活性物质包含含有硅化合物颗粒的负极活性物质颗粒(也称为硅系活性物质颗粒),因此能够提高电池容量。此外,由于预先将硅化合物中的、在电池充放电时的插入锂或使锂脱离时会不稳定化的 SiO_2 成分部分改性成硅酸锂,因此能够减少在充电时产生的不可逆容量。进一步,通过使 Li_2CO_3 及 LiOH 存在于负极活性物质表面,从而使锂易于扩散,因此电子传导性得到提高。此处,若 Li_2CO_3 及 LiOH 的含量各自小于0.01质量%,则在锂扩散时作为介质的锂的量过少,因此电子传导性变差。此外,若 Li_2CO_3 及 LiOH 的含量各自大于5.00质量%,则这些Li化合物过多,因此电子传导性变差。这些锂化合物可以以膜的方式存在于负极活性物质颗粒的表面,此时,若 Li_2CO_3 及 LiOH 的含量各自大于5.00质量%,则膜过厚。即,如果 Li_2CO_3 和 LiOH 的含量各自为0.01质量%以上、5.00质量%以下,则能够获得良好的电子传导性,因此能够获得最适合于充放电的表面状态。其结果,二次电池的初期效率和循环特性得到提高。

[0073] <非水电解质二次电池用负极>

[0074] 首先,对非水电解质二次电池用负极进行说明。图1表示本发明的一个实施方式中的非水电解质二次电池用负极(以下,也称为“负极”)的剖面构成。

[0075] [负极的构成]

[0076] 如图1所示,负极10的构成为在负极集电体11上具有负极活性物质层12。该负极活性物质层12可设置于负极集电体11的两面、或仅设置于负极集电体11的单面。进一步,若使用了本发明的负极活性物质,则也可以不具有负极集电体11。

[0077] [负极集电体]

[0078] 负极集电体11为优异的导电性材料,并且由机械强度优异的物质构成。作为能够用于负极集电体11的导电性材料,例如可列举出铜(Cu)或镍(Ni)。优选该导电性材料为不会与锂(Li)形成金属间化合物的材料。

[0079] 优选负极集电体11除了主元素以外,还包含碳(C)或硫(S)。其目的在于提高负极集电体的物理强度。原因在于,特别是在具有充电时会膨胀的活性物质层时,若集电体包含上述元素,则具有抑制包含集电体的电极变形的效果。上述含有元素的含量没有特别限定,

其中,优选分别为100质量ppm以下。原因在于,能够获得更高的变形抑制效果。可利用这样的变形抑制效果,进一步提高循环特性。

[0080] 此外,负极集电体11的表面可进行粗糙化,也可不进行粗糙化。经粗糙化的负极集电体例如是经电解处理、压纹处理、或化学蚀刻处理后的金属箔等。未经粗糙化的负极集电体例如是轧延金属箔等。

[0081] [负极活性物质层]

[0082] 负极活性物质层12包含可吸留、释放锂离子的本发明的负极活性物质,从电池设计上的角度出发,也可进一步包含负极粘合剂(粘结剂, binder)或导电助剂等其他材料。负极活性物质包含负极活性物质颗粒,负极活性物质颗粒包含含有硅化合物(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)的硅化合物颗粒。

[0083] 此外,负极活性物质层12也可包含含有本发明的负极活性物质与碳系活性物质的混合负极活性材料。由此,负极活性物质层的电阻下降,同时可缓和伴随充电的膨胀应力。作为碳系活性物质,例如可使用热分解碳类、焦炭类、玻璃状碳纤维、有机高分子化合物烧成体、碳黑类等。

[0084] 此外,本发明的负极中,优选负极活性物质(硅系负极活性物质)的质量相对于本发明的负极活性物质(硅系负极活性物质)与碳系活性物质的质量的合计的比例为6质量%以上。若本发明的负极活性物质的质量相对于本发明的负极活性物质与碳系活性物质的质量的合计的比例为6质量%以上,则能够确实地提高电池容量。

[0085] 此外,如上所述,本发明的负极活性物质包含硅化合物颗粒,硅化合物颗粒为含有硅化合物(SiO_x : $0.5 \leq x \leq 1.6$)的氧化硅材料,优选其组成的x接近1。原因在于,能够获得高循环特性。另外,本发明中的硅化合物的组成不一定是指纯度为100%,也可包含微量的杂质元素。

[0086] 此外,在本发明的负极活性物质中,硅化合物颗粒含有 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 中的至少一种以上。由于这种硅化合物颗粒预先将硅化合物中的、在电池充放电时的插入锂或使锂脱离时会不稳定的 SiO_2 成分部分改性成其他硅酸锂,因此能够减少在充电时产生的不可逆容量。

[0087] 此外,通过使 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 中的至少一种以上存在于硅化合物颗粒的块体内部,能够提高电池特性,但当使上述2种锂化合物共存时,能够进一步提高电池特性。另外,这些硅酸锂可利用NMR(Nuclear Magnetic Resonance,核磁共振)或XPS(X-ray photoelectron spectroscopy, X射线光电子能谱分析)来进行定量。XPS与NMR的测定例如可利用以下的条件进行。

[0088] XPS

[0089] • 装置:X射线光电子能谱装置;

[0090] • X射线源:单色化的Al K α 射线;

[0091] • X射线斑点直径:100 μm ;

[0092] • Ar离子枪溅射条件:0.5kV/2mm \times 2mm。

[0093] ^{29}Si MAS NMR(魔角旋转核磁共振)

[0094] • 装置:Bruker公司制造的700NMR核磁共振波谱仪;

[0095] • 探针:4mmHR-MAS转子50 μL ;

[0096] • 样品旋转速度:10kHz;

[0097] • 测定环境温度:25℃。

[0098] 此外,优选硅化合物颗粒的根据X射线衍射而得到的由Si (111) 晶面产生的衍射峰的半值宽度(2 θ) 为1.2°以上,且对应于该晶面的微晶尺寸为7.5nm以下。硅化合物颗粒中的硅化合物的硅结晶性越低越好,尤其是当硅结晶的存在量少时,能够提高电池特性,进一步能够生成稳定的锂化合物。

[0099] 此外,优选在本发明的负极活性物质的硅化合物颗粒中,由²⁹Si-MAS-NMR波谱得到的化学位移值为-60~-95ppm处所呈现的硅与硅酸锂区域的最大峰强度值A、与化学位移值为-96~-150ppm处所呈现的SiO₂区域的峰强度值B满足A>B的关系。在硅化合物颗粒中,只要以SiO₂成分为基准时的硅成分或Li₂SiO₃的量较多,则能够充分地获得由锂的插入带来的电池特性的提高效果。另外,²⁹Si-MAS-NMR的测定条件可与上述相同。

[0100] 此外,在本发明的负极活性物质中,优选负极活性物质颗粒在表层部包含碳材料。通过使负极活性物质颗粒在其表层部包含碳材料,能够获得导电性的提高,因此,在将包含这样的负极活性物质颗粒的负极活性物质用作二次电池的负极活性物质时,能够提高电池特性。

[0101] 此外,负极活性物质颗粒的表层部的碳材料的平均厚度优选为10nm 以上、5000nm 以下。若碳材料的平均厚度为10nm以上,则导电性得到提高;若包覆的碳材料的平均厚度为5000nm以下,则将这样的包含负极活性物质颗粒的负极活性物质用作锂离子二次电池的负极活性物质时,能够抑制电池容量的下降。

[0102] 该碳材料的平均厚度例如可根据以下步骤计算得出。首先,利用TEM (穿透式电子显微镜) 以任意的倍率观察负极活性物质颗粒。优选该倍率为以能够测定厚度的方式、能够通过目视确认碳材料的厚度的倍率。接着,在任意15个点测定碳材料的厚度。此时,优选尽可能不集中在特定的位置,广泛且随机地设定测定位置。最后,计算出上述15个点的碳材料的厚度的平均值。

[0103] 碳材料的包覆率没有特别限定,优选尽可能高。若包覆率为30%以上,则能够进一步提高电子传导性,故而优选。碳材料的包覆方法没有特别限定,优选糖碳化法、烃类气体的热分解法。原因在于,能够提高包覆率。

[0104] 此外,优选负极活性物质颗粒的中值粒径(D₅₀:累积体积为50%时的粒径) 为1.0 μ m 以上、15 μ m 以下。原因在于,若中值粒径为上述范围,则在充放电时容易吸留、释放锂离子,并且颗粒不易碎裂。若中值粒径为1.0 μ m 以上,则能够减小每单位质量的表面积,能够抑制电池不可逆容量的增加。另一方面,通过将中值粒径设为15 μ m 以下,颗粒不易碎裂,故而不易出现新表面。

[0105] 此外,对于本发明的负极活性物质,优选以使负极活性物质颗粒与纯水的质量比成为1:20的方式将负极活性物质颗粒分散于纯水中并进行过滤而得到的过滤液的pH值为10~13。若为这样的负极活性物质,则在制作负极时所使用的浆料中的稳定性高,因此能够进一步提高二次电池的初期效率及循环特性。

[0106] 此外此时,优选将负极活性物质颗粒分散于纯水中并进行过滤而得到的过滤液中所包含的锂与硅的摩尔比M_{Li}/M_{Si},成为10 \geq M_{Li}/M_{Si} \geq 0.5 的关系。若M_{Li}/M_{Si} \geq 0.5,则可以说存在充分的量的作为用于锂扩散的介质的锂,因此电子传导性进一步提高。此外,若10 \geq

M_{Li}/M_{Si} , 则可以说 Li 化合物的量更适当, 因此电子传导性进一步提高。因此, 满足 $10 \geq M_{Li}/M_{Si} \geq 0.5$ 时, 成为一种能够进一步提高二次电池的初期效率和循环特性的负极活性物质。

[0107] 例如可利用电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES) 或电感耦合等离子体质谱分析 (ICP-MS) 来测定上述过滤液中的锂与硅各自的物质质量, 并可由该测定值计算出摩尔比 M_{Li}/M_{Si} 。

[0108] 此外, 对于本发明的负极活性物质 (硅系活性物质), 优选: 制作由包含该硅系活性物质与碳系活性物质的混合物的负极电极和对电极锂构成的试验电池, 在该试验电池中, 实施 30 次由以使锂插入硅系活性物质中的方式来使电流流动的充电、及以使锂从硅系活性物质脱离的方式来使电流流动的放电构成的充放电, 并描绘出显示利用以对电极锂为基准的负极电极的电位 V 对各充放电中的放电容量 Q 进行微分而得的微分值 dQ/dV 与电位 V 的关系的图表, 此时, 第 X 次以后 ($1 \leq X \leq 30$) 的放电时, 负极电极在电位 V 为 $0.4V \sim 0.55V$ 的范围内具有峰。 $V-dQ/dV$ 曲线中的上述峰与硅材料的峰类似, 且在更高电位侧的放电曲线急剧地上升, 因此在进行电池设计时, 容易显现容量。此外, 若为在 30 次以内的充放电中显现上述峰的负极活性物质, 则能够判断为可形成稳定的块体。

[0109] 此外, 作为负极活性物质层中包含的负极粘合剂, 例如可使用高分子材料、合成橡胶等中的任意一种以上。高分子材料例如为聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、芳纶、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、羧甲基纤维素等。合成橡胶, 例如为苯乙烯丁二烯类橡胶、氟类橡胶、乙烯丙烯二烯等。

[0110] 作为负极导电助剂, 例如可使用碳黑、乙炔黑、石墨、科琴黑、碳纳米管、及碳纳米纤维等碳材料中的任意一种以上。

[0111] 负极活性物质层例如可利用涂布法形成。涂布法是指将负极活性物质颗粒与上述粘合剂等混合、以及根据需要与导电助剂、碳材料混合后, 使其分散于有机溶剂或水等中并进行涂布的方法。

[0112] [负极的制造方法]

[0113] 负极例如可通过以下的步骤进行制造。首先, 对用于负极的负极活性物质的制造方法进行说明。首先, 制作包含硅化合物 ($SiO_x: 0.5 \leq x \leq 1.6$) 的硅化合物颗粒。接着, 向硅化合物颗粒中插入锂。由此, 制作负极活性物质颗粒。此外, 也可将碳材料包覆于硅化合物颗粒后, 向硅化合物颗粒中插入锂。

[0114] 接着, 在负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂。另外, 可在对硅化合物颗粒插入锂的同时, 在负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂。接着, 通过用包含水的溶液清洗在表面生成了氮化锂的负极活性物质颗粒, 由此在负极活性物质颗粒的表面生成 Li_2CO_3 和 $LiOH$ 。利用以上工序, 制作相对于负极活性物质颗粒的质量的 Li_2CO_3 的含量为 0.01 质量% 以上、5.00 质量% 以下, 并且相对于负极活性物质颗粒的质量的 $LiOH$ 的含量为 0.01 质量% 以上、5.00 质量% 以下的负极活性物质颗粒。然后, 使用制作成的负极活性物质颗粒来制造负极活性物质。

[0115] 更具体而言, 能够以下述方式制造负极活性物质。首先, 在不活性气体的存在下、并在减压下, 在 $900^\circ C \sim 1600^\circ C$ 的温度范围内对能够产生氧化硅气体的原料进行加热, 从而产生氧化硅气体。考虑到金属硅粉末的表面氧和反应炉中的微量氧的存在, 优选混合摩尔比为 $0.8 < \text{金属硅粉末} / \text{二氧化硅粉末} < 1.3$ 的范围。

[0116] 产生的氧化硅气体在吸附板上固体化并沉积。接着,在将反应炉内温度降低到100℃以下的状态下,取出氧化硅的沉积物,并使用球磨机、气流粉碎机等进行粉碎、粉末化。利用上述方式能够制作硅化合物颗粒。另外,能够利用气化温度的变更或生成后的热处理控制硅化合物颗粒中的硅微晶。

[0117] 此处,可在硅化合物颗粒的表层生成碳材料层。作为生成碳材料层的方法,优选热分解CVD法。对利用热分解CVD法生成碳材料层的方法进行说明。

[0118] 首先,将硅化合物颗粒设置在炉内。接着,向炉内导入烃类气体,并使炉内温度升温。分解温度没有特别限定,优选为1200℃以下,更优选为950℃以下。通过将分解温度设成1200℃以下,能够抑制活性物质颗粒的意料外的歧化。使炉内温度升温至规定的温度后,在硅化合物颗粒的表面形成碳层。此外,作为碳材料的原料的烃类气体没有特别限定,但优选在 C_nH_m 组成中, $n \leq 3$ 。若 $n \leq 3$,则能够降低制造成本,并且能够使分解生成物的物性良好。

[0119] 接着,向以上述方式制作的包含硅活性物质颗粒的负极活性物质颗粒中插入锂,并使其含有 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 中的至少一种以上。优选利用氧化还原法进行锂的插入。

[0120] 在利用氧化还原法的改性中,例如,首先,将氧化硅颗粒浸渍在将锂溶于醚溶剂而得到的溶液A中,由此能够插入锂。可使该溶液A中进一步含有多环芳香族化合物或直链聚亚苯基化合物。此外,可将 N_2 鼓泡(bubbling)至该溶液A中并对氧化硅颗粒进行浸渍。通过以这样的方式进行,能够在向氧化硅颗粒中插入锂的同时,在氧化硅颗粒的表面生成氮化锂(Li_3N)。可通过调整 N_2 的灌入时间、鼓泡的时机、气氛来控制氮化锂的生成量。优选此时的气氛为Ar或 N_2 等不活性气氛。

[0121] 插入锂后,将氧化硅颗粒浸渍在包含多环芳香族化合物或其衍生物的溶液B中,由此能够将活性锂自氧化硅颗粒脱离。该溶液B的溶剂例如可使用醚类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、醇类溶剂、胺类溶剂、或它们的混合溶剂。

[0122] 进一步,在浸渍于溶液B后,将氧化硅颗粒浸渍于包含醇类溶剂、羧酸类溶剂、水或这些溶剂的混合溶剂的溶液C中,由此能够将更多的活性锂自氧化硅颗粒脱离。此外,可使用包含分子中具有醌型结构的化合物作为溶质、且包含醚类溶剂、酮类溶剂、酯类溶剂、或它们的混合溶剂作为溶剂的溶液C'来代替溶液C。此外,可重复进行氧化硅颗粒在溶液B、C、C'中的浸渍。以此方式,若插入锂后,使活性锂脱离,则能够形成一种耐水性更高的负极活性物质。然后,可使用利用醇、溶解有碳酸锂的碱性水、弱酸或纯水等进行清洗的方法来进行清洗。

[0123] 此外,可利用热掺杂法向负极活性物质颗粒中插入锂。利用热掺杂法的改性中,例如可通过将负极活性物质颗粒与LiH粉或Li粉混合、并在非氧化气氛下进行加热而进行改性。作为非氧化气氛,例如可使用Ar气氛等。更具体而言,首先,在Ar气氛下将LiH粉或Li粉与氧化硅粉末充分混合,进行密封,将密封后的容器分别进行搅拌,由此使其均匀化。然后,在700℃~750℃的范围内进行加热,并进行改性。此外此时,为了将锂自硅化合物脱离,也可将加热后的粉末充分冷却,然后利用醇或碱性水、弱酸或纯水进行清洗。

[0124] 另外,利用热掺杂法进行改性时,由硅化合物颗粒得到的 ^{29}Si -MAS-NMR波谱与使用了氧化还原法时的不同。图2表示利用氧化还原法进行改性时由硅化合物颗粒测定的 ^{29}Si -MAS-NMR波谱的一个例子。在图2中,-75ppm处附近所呈现的峰为源自 Li_2SiO_3 的峰,-80~-100ppm处所呈现的峰为源自硅的峰。此外,-110ppm处附近所呈现的峰为源自 SiO_2 的峰。另

外,有时也在-80~-100ppm处具有除了 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外的硅酸锂的峰。

[0125] 此外,图3表示利用热掺杂法进行改性时由硅化合物颗粒测定的 ^{29}Si -MAS-NMR波谱的一个例子。在图3中,-75ppm处附近所呈现的峰为源自 Li_2SiO_3 的峰,-80~-100ppm处所呈现的峰为源自硅的峰。此外,-110ppm处附近所呈现的峰为源自 SiO_2 的峰。另外,有时也在-80~-100ppm处具有除了 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 以外的硅酸锂的峰。另外,可由XPS波谱确认 Li_4SiO_4 的峰。

[0126] 此外,在负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂,然后利用包含水的溶液清洗在表面生成有氮化锂的负极活性物质颗粒,由此在负极活性物质颗粒的表面生成 Li_2CO_3 和 LiOH 。在负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂的工序可与插入锂的工序分开进行,但也可同时进行。此处,在负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂的工序,可通过使负极活性物质颗粒、锂化合物及氮在分散液中接触来进行,或者也可通过将负极活性物质颗粒与 LiH 混合并进行加热来进行。

[0127] 例如也可通过以下步骤进行氮化锂的生成、 Li_2CO_3 及 LiOH 的生成。首先,在包含氮的不活性气氛中,混合 LiH 与负极活性物质颗粒。然后,例如以730℃左右的温度进行加热,并进行烧成。由此,能够在负极活性物质颗粒的表面以斑的方式生成氮化锂(Li_3N)。此外,此时也同时发生锂在负极活性物质颗粒所包含的硅化合物颗粒中的插入。通过这样的处理,可同时进行在负极活性物质颗粒的表面生成氮化锂的工序、及向硅化合物颗粒中插入锂的工序。另外,作为包含氮的不活性气氛,例如可使用 Ar 与 N_2 的混合气体。接着,例如利用相对于负极活性物质颗粒为4倍当量的水进行负极活性物质颗粒的清洗,由此在负极活性物质颗粒的表面生成碳酸锂与氢氧化锂。

[0128] 利用以上工序,能够制作一种相对于负极活性物质颗粒的质量的 Li_2CO_3 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下,并且相对于负极活性物质颗粒的质量的 LiOH 的含量为0.01质量%以上、5.00质量%以下的负极活性物质颗粒。

[0129] 残留于负极活性物质颗粒的表面的 LiOH 和 Li_2CO_3 各自的含量可利用中和滴定、以下述方式计算得出。例如,首先将负极活性物质颗粒和纯水以1:20的质量比量取至烧杯中并进行混合,使用磁力搅拌器(magnetic stirrer)对负极活性物质颗粒进行5分钟的分散。接着,过滤该分散液。接着,用0.1N盐酸对5ml所得到的过滤液进行滴定,并求得第一终点($\text{pH}7.5$:a(ml))、第二终点($\text{pH}5.0$:b(ml)),可利用下述计算式算出 LiOH 和 Li_2CO_3 各自的含量。此处,将中和滴定曲线的一个例子示于图4。

[0130] (Li_2CO_3 的含量) = {纯水量(g)/过滤液量(g)} \times 2 \times (b/1000) \times (盐酸滴定液的当量浓度 \times 系数) \times (1/2) \times (Li_2CO_3 的分子量) \times (100(%)/样品量(g))

[0131] (LiOH 的含量) = {纯水量(g)/过滤液量(g)} \times ((a-b)/1000) \times (盐酸滴定液的当量浓度 \times 系数) \times (LiOH 的分子量) \times (100(%)/样品量(g))

[0132] 使用以上述方式制作的负极活性物质颗粒来制造负极活性物质。然后,将负极活性物质与负极粘合剂、导电助剂等其他材料混合,并在制成负极合剂后,加入有机溶剂或水等从而制成浆料。接着,在负极集电体的表面涂布上述浆料并使其干燥,从而形成负极活性物质层。此时,也可根据需要进行热压等。能够以上述方式制作负极。

[0133] <锂离子二次电池>

[0134] 接着,对本发明的锂离子二次电池进行说明。本发明的锂离子二次电池使用了包

含本发明的负极活性物质的负极。此处,作为具体例,以层压膜型的锂离子二次电池为例进行列举。

[0135] [层压膜型的锂离子二次电池的构成]

[0136] 图5所示的层压膜型的锂离子二次电池20主要在片状的外部构件25 的内部收纳有卷绕电极体21。该卷绕体在正极、负极间具有隔板,并卷绕而成。此外,还存在在正极、负极间具有隔板并收纳有层叠体的情况。在任意电极体中,正极上均安装有正极引线22,负极上均安装有负极引线23。电极体的最外周部由保护胶带保护。

[0137] 正负极引线例如从外部构件25的内部朝向外外部、以一个方向导出。正极引线22例如由铝等导电性材料形成,负极引线23例如由镍、铜等导电性材料形成。

[0138] 外部构件25例如为融合层、金属层、表面保护层依次层叠而成的层压膜,该层压膜以使融合层与电极体21相对的方式,将两片膜的融合层的外周边部彼此融合、或者利用粘合剂等贴合。融合部例如为聚乙烯或聚丙烯等膜,金属部为铝箔等。保护层例如为尼龙等。

[0139] 在外部构件25与正负极引线之间插入有用于防止外部气体侵入的密着膜24。该材料例如为聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃树脂。

[0140] [正极]

[0141] 正极例如与图1的负极10相同,在正极集电体的两面或单面具有正极活性物质层。

[0142] 正极集电体例如由铝等导电性材料形成。

[0143] 正极活性物质层包含能够吸留、释放锂离子的正极材料中的任意一种或二种以上,根据设计可包含粘合剂、导电助剂、分散剂等其他材料。此时,关于粘合剂、导电助剂的详细信息,例如与已记载的负极粘合剂、负极导电助剂相同。

[0144] 作为正极材料,优选含锂化合物。作为该含锂化合物,例如可列举出由锂与过渡金属元素构成的复合氧化物、或具有锂与过渡金属元素的磷酸化合物。这些记载的正极材料中,优选具有镍、铁、锰、钴中的至少一种以上的化合物。作为这些正极材料的化学式,例如以 $\text{Li}_x\text{M1O}_2$ 或者 $\text{Li}_y\text{M2PO}_4$ 表示。式中,M1、M2表示至少一种以上的过渡金属元素。 x 、 y 的值随着电池充放电状态而表示不同的值,一般而言, $0.05 \leq x \leq 1.10$ 、 $0.05 \leq y \leq 1.10$ 。

[0145] 作为具有锂与过渡金属元素的复合氧化物,例如可列举出锂钴复合氧化物(Li_xCoO_2)、锂镍复合氧化物(Li_xNiO_2)等。作为具有锂与过渡金属元素的磷酸化合物,例如可列举出锂铁磷酸化合物(LiFePO_4)或锂铁锰磷酸化合物($\text{LiFe}_{1-u}\text{Mn}_u\text{PO}_4$ ($0 < u < 1$))等。原因在于,若使用这些正极材料,则能够获得高电池容量,并且也能够获得优异的循环特性。

[0146] [负极]

[0147] 负极具有与上述图1的锂离子二次电池用负极10相同的构成,例如,在集电体11的两面具有负极活性物质层12。优选相对于由正极活性物质剂得到的电容量(作为电池的充电容量),该负极的负极充电容量变大。原因在于,能够抑制负极上的锂金属析出。

[0148] 正极活性物质层设置于正极集电体的两面的一部分上,负极活性物质层设置于负极集电体的两面的一部分上。此时,例如,设置于负极集电体上的负极活性物质层被设置于不存在与其相对的正极活性物质层的区域。这是为了进行稳定的电池设计。

[0149] 非相对区域、即上述负极活性物质层与正极活性物质层不相对的区域几乎不会受到充放电的影响。因此,负极活性物质层能够一直维持刚形成后的状态。由此,能够以不依赖于充放电的有无的方式、再现性良好地对负极活性物质的组成等组成等精确地进行调

查。

[0150] [隔板]

[0151] 隔板将正极、负极隔离,并在防止伴随两极接触的电流短路的同时使锂离子通过。例如利用由合成树脂或陶瓷构成的多孔膜形成该隔板,该隔板也可具有由两种以上的多孔膜层叠而成的层叠结构。作为合成树脂,例如可列举出聚四氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯等。

[0152] [电解液]

[0153] 活性物质层的至少一部分或隔板中,含浸有液状的电解质(电解液)。该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。

[0154] 作为溶剂例如可使用非水溶剂。作为非水溶剂,例如可列举出碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、1,2-二甲氧基乙烷或四氢呋喃等。其中,优选使用碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯中的至少一种以上。原因在于,能够获得更良好的特性。此外此时,通过组合碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等高粘度溶剂与碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯等低粘度溶剂,能够获得更优异的特性。原因在于,电解质盐的解离性或离子迁移率得到了提高。

[0155] 使用合金类负极时,特别是作为溶剂,优选含有卤化链状碳酸酯或卤化环状碳酸酯中的至少一种。由此,在充放电、特别是在充电时,能够在负极活性物质表面形成稳定的覆膜。此处,卤化链状碳酸酯是指具有卤素作为构成元素(至少一个氢被卤素取代)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(即,至少一个氢被卤素取代)的环状碳酸酯。

[0156] 卤素的种类没有特别限定,优选为氟。原因在于,相较于其他卤素,能够形成更优质的覆膜。此外,卤素数量越多越优选。原因在于,所得到的覆膜更稳定,能够减少电解液的分解反应。

[0157] 作为卤化链状碳酸酯,例如可列举出碳酸氟甲基甲酯、碳酸二氟甲基甲酯等。作为卤化环状碳酸酯,例如可列举出4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮、4,5-二氟-1,3-二氧戊环-2-酮等。

[0158] 作为溶剂添加物,优选包含不饱和碳键环状碳酸酯。原因在于,充放电时能够在负极表面形成稳定的覆膜并抑制电解液的分解反应。作为不饱和碳键环状碳酸酯,例如可列举出碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate)或碳酸乙烯亚乙酯等。

[0159] 此外,作为溶剂添加物,优选包含磺内酯(环状磺酸酯)。原因在于电池的化学稳定性得到提高。作为磺内酯,例如可列举出丙烷磺内酯、丙烯磺内酯。

[0160] 进一步,优选溶剂包含酸酐。原因在于,电解液的化学稳定性得到提高。作为酸酐,例如可列举出丙烷二磺酸酐。

[0161] 电解质盐例如可包含锂盐等轻金属盐中的任意一种以上。作为锂盐,例如可列举出六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)等。

[0162] 相对于溶剂的电解质盐的含量优选为 0.5mol/kg 以上、 2.5mol/kg 以下。原因在于,能够获得高离子导电性。

[0163] [层压膜型二次电池的制造方法]

[0164] 本发明中,使用利用上述本发明的负极活性物质的制造方法而制造的负极活性物质来制作负极,并使用该制作成的负极制造锂离子二次电池。

[0165] 起先,使用上述正极材料制作正极电极。首先,将正极活性物质、并根据需要与粘合剂、导电助剂等混合并制成正极合剂后,分散于有机溶剂中,制成正极合剂浆料。接着,利用具有刀辊或模头的模具涂布机等涂布装置将合剂浆料涂布在正极集电体上并进行热风干燥,从而得到正极活性物质层。最后,利用辊压机等将正极活性物质层压缩成型。此时,可进行加热,也可多次重复加热或压缩。

[0166] 接着,使用与上述的锂离子二次电池用负极10的制作相同的作业顺序,在负极集电体上形成负极活性物质层并制作负极。

[0167] 在制作正极及负极时,在正极及负极集电体的两面上形成各自的活性物质层。此时,在任意电极中,两面部的活性物质涂布长度可以不一致(参照图1)。

[0168] 接着,制备电解液。接着,利用超声波焊接等,将正极引线22安装于正极集电体,并且将负极引线23安装于负极集电体(参照图5)。接着,隔着隔板,层叠或卷绕正极与负极从而制作卷绕电极体21,并在其最外周部粘合保护胶带。接着,以成为扁平形状的方式将卷绕电极体成型。接着,将卷绕电极体夹入已折叠的膜状外部构件25之间,然后利用热融合法使外部构件的绝缘部彼此粘合,在仅将一个方向设为开放状态下,将卷绕电极体密封。在正极引线及负极引线与外部构件之间插入密着膜。从开放部投入规定量的在上述制备的电解液,并进行真空含浸。含浸后,利用真空热融合法使开放部粘合。以上述方式能够制造层压膜型的锂二次电池20。

[0169] 实施例

[0170] 以下,示出本发明的实施例和比较例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不受这些实施例的限定。

[0171] (实施例1-1)

[0172] 按照以下步骤,制作图5所示的层压膜型的锂离子二次电池20。

[0173] 首先制作正极。将正极活性物质、即95质量%的作为锂镍钴复合氧化物的 $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.25}\text{Al}_{0.05}\text{O}$ 、2.5质量%的正极导电助剂、及2.5质量%的正极粘合剂(聚偏氟乙烯,PVDF)混合,制成了正极合剂。接着,使正极合剂分散于有机溶剂(N-甲基-2-吡咯啉酮,NMP)中,制成糊状的浆料。接着,利用具有模头的涂布装置将浆料涂布在正极集电体的两面,并利用热风式干燥装置进行了干燥。此时,使用了厚度为 $15\mu\text{m}$ 的正极集电体。最后利用辊压来进行了压缩成型。

[0174] 接着,制作负极。首先,以下述方式制作了负极活性物质。将由金属硅与二氧化硅混合而成的原料导入反应炉中,将在10Pa的真空度的氛围中气化的物质沉积于吸附板上,并充分冷却后,取出沉积物并利用球磨机进行了粉碎。以此方式得到的硅化合物颗粒的 SiO_x 的x值为0.5。接着,利用分级调整了硅化合物颗粒的粒径。然后,通过进行热分解CVD,在硅化合物颗粒的表面包覆了碳材料。

[0175] 接着,利用氧化还原法向硅化合物颗粒中插入锂来进行改性。首先,将硅化合物颗粒浸渍在使锂片与作为直链聚亚苯基化合物的联苯溶解于四氢呋喃(以下也称为THF)而得到的溶液(溶液 A_1)中。此时,将 N_2 鼓泡至溶液 A_1 中。以下述方式制作了实施例1-1的溶液 A_1 :以 1mol/L 的浓度使联苯溶解于THF溶剂中后,相对于该THF与联苯的混合液,添加10质量%的质量分率的锂片。此外,浸渍硅化合物颗粒时的溶液的温度为 20°C ,浸渍时间设为了10小时。然后,过滤取得了硅化合物颗粒。通过以上处理,向硅化合物颗粒中插入了锂。

[0176] 接着,将插入锂后的硅化合物颗粒浸渍于使萘溶解于THF而得到的溶液(溶液B)中。以2mol/L的浓度将萘溶解于THF溶剂来制作了实施例1-1的溶液B。此外,浸渍硅化合物颗粒时的溶液的温度为20℃,浸渍时间设为了20小时。然后,过滤取得了硅化合物颗粒。

[0177] 接着,将接触溶液B后的硅化合物颗粒浸渍于以1mol/L的浓度使对苯醌溶解于THF而得到的溶液(溶液C)中。浸渍时间设为了2小时。然后,过滤取得了硅化合物颗粒。

[0178] 接着,对硅化合物颗粒进行清洗处理,并在减压下对清洗处理后的硅化合物颗粒进行了干燥处理。以此方式得到了在表面包含氮化锂的负极活性物质颗粒。

[0179] 接着,用包含水的溶液清洗该负极活性物质颗粒,由此在负极活性物质颗粒的表面生成了 Li_2CO_3 和 LiOH 。具体而言,用乙醇与水的混合溶液清洗负极活性物质颗粒,并在负极活性物质颗粒的表面生成了碳酸锂与氢氧化锂。

[0180] 此处,将制作的负极活性物质颗粒的一部分取出,测定了存在于负极活性物质颗粒表面的碳酸锂与氢氧化锂的量。更具体而言,首先,将取出的负极活性物质颗粒与纯水以质量比1:20量取至烧杯中并进行混合,使用磁力搅拌器对负极活性物质颗粒进行了5分钟的分散。接着,过滤了该分散液。此时,过滤液的pH值为12.2。此外,过滤液中所包含的锂与硅的摩尔比 $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}$ 为6.1。接着,以0.1N盐酸对5ml过滤液进行滴定,求得第一终点(pH7.5)、第二终点(pH5.0),算出了 LiOH 和 Li_2CO_3 各自的含量。其结果,相对于负极活性物质颗粒的质量的 Li_2CO_3 的含量为0.45质量%,相对于负极活性物质颗粒的质量的 LiOH 的含量为0.65质量%。

[0181] 接着,将该负极活性物质颗粒与碳系活性物质以1:9的质量比进行掺合,制作了混合负极活性物质。此处,作为碳系活性物质,使用了将用沥青层包覆的天然石墨和人造石墨以5:5的质量比混合而得到的碳系活性物质。此外,碳系活性物质的中值粒径为20 μm 。

[0182] 接着,将制作的混合负极活性物质、导电助剂1(碳纳米管,CNT)、导电助剂2(中值粒径为约50nm的碳微粒)、苯乙烯丁二烯橡胶(苯乙烯丁二烯共聚物,以下称为SBR)、羧甲基纤维素(以下称为CMC)以92.5:1:1:2.5:3的干燥质量比进行混合后,以纯水稀释,制成了负极合剂浆料。另外,上述SBR、CMC为负极粘结剂(负极粘合剂)。

[0183] 此外,作为负极集电体,使用了厚度15 μm 的电解铜箔。该电解铜箔中,各包含70质量ppm的浓度的碳和硫。最后,将负极合剂浆料涂布在负极集电体上,并在真空环境中进行了100℃×1小时的干燥。干燥后,负极的单面的每单位面积的负极活性物质层的沉积量(也称为面积密度)为5mg/cm²。

[0184] 接着,将溶剂(4-氟-1,3-二氧戊环-2-酮(FEC)、碳酸亚乙酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC))混合后,溶解电解质盐(六氟磷酸锂, LiPF_6),制备了电解液。此时,将溶剂的组成以体积比设为FEC:EC:DEC=10:20:70,并将相对于溶剂的电解质盐的含量设为了1.2mol/kg。

[0185] 接着,以下述方式组装了二次电池。首先,将铝引线超声波焊接于正极集电体的一端,向负极集电体的一端焊接了镍引线。接着,依次层叠正极、隔板、负极、隔板,并沿长度方向进行卷绕,得到了卷绕电极体。用PET保护胶带固定了其卷绕结束部分。使用以多孔性聚乙烯为主要成分的膜夹持以多孔性聚丙烯为主要成分的膜而成的层叠膜(12 μm)作为隔板。接着,将电极体夹持在外部构件之间后,将除了一边以外的外周边部彼此热融合,并将电极体收纳于内部。使用层叠有尼龙膜、铝箔、及聚丙烯膜的铝层压膜作为外部构件。接

着,从开口部注入制备的电解液,并在真空环境下含浸,然后进行热融合并进行了密封。

[0186] 对以上述方式制作的二次电池的循环特性和首次充放电特性进行了评价。

[0187] 关于循环特性,以下述方式进行了调查。首先,为了电池稳定化,在25℃的环境下,以0.2C进行2次循环充放电,并测定了第二次循环的放电容量。接着,进行充放电至总循环数为499次循环为止,并测定了每次的放电容量。最后,用以0.2C充放电而得到的第500次循环的放电容量除以第二次循环的放电容量,算出了容量维持率(以下,也称为维持率)。在一般循环、即从第3次循环至第499次循环中,以充电0.7C、放电0.5C进行了充放电。

[0188] 调查首次充放电特性时,算出了首次效率(以下有时也称为初期效率)。由以首次效率(%)=(首次放电容量/首次充电容量)×100表示的公式计算出了首次效率。将气氛温度设为与调查循环特性时相同。

[0189] (实施例1-2~实施例1-3、比较例1-1、1-2)

[0190] 除了调整硅化合物的块体内氧量以外,利用与实施例1-1相同的方式进行了二次电池的制造。此时,通过改变硅化合物的原料中的金属硅与二氧化硅的比例或加热温度来调整了氧量。将实施例1-1~1-3、比较例1-1、1-2中的 SiO_x 表示的硅化合物的x值示于表1。

[0191] 此时,实施例1-1~1-3及比较例1-1、1-2的负极活性物质颗粒具有如下所述的性质。负极活性物质颗粒的中值粒径为4 μm 。硅化合物颗粒的内部包含 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 。此外,硅化合物的根据X射线衍射而得到的由Si(111)晶面产生的衍射峰的半值宽度(2 θ)为2.257°,由该Si(111)晶面产生的微晶尺寸为3.77nm。

[0192] 此外,在上述所有的实施例和比较例中,都显现了由 ^{29}Si -MAS-NMR波谱得到的化学位移值为-60~-95ppm处所呈现的硅与硅酸锂区域的峰。此外,在上述所有的实施例、比较例中,由 ^{29}Si -MAS-NMR波谱得到的化学位移值为-60~-95ppm处所呈现的硅与硅酸锂区域的最大峰强度值A、与-96~-150ppm处所呈现的 SiO_2 区域的峰强度值B的关系为A>B。

[0193] 此外,负极活性物质颗粒中包含的碳材料的平均厚度为100nm。

[0194] 此外,由以上述方式制作的负极与对电极锂,制作2032尺寸的钮扣电池型试验电池,并评价了其放电行为。更具体而言,首先,在对电极锂进行定电流定电压充电至0V为止,当电流密度达到0.05mA/cm²时结束了充电。然后,进行定电流放电至1.2V为止。此时的电流密度为0.2mA/cm²。重复进行30次该充放电,并根据各充放电中得到的数据,将纵轴设为容量的变化率(dQ/dV),横轴设为电压(V),绘出图表,确认了在V为0.4~0.55(V)的范围内是否获得峰。其结果,在 SiO_x 的x为0.5以下的实施例1-1和比较例1中,未获得上述峰。在其他实施例、比较例中,在30次以内的充放电中,获得了上述峰,自最初显现上述峰的充放电至第30次充放电为止,在所有的充放电中都获得了上述峰。

[0195] 将实施例1-1~1-3及比较例1-1、1-2的评价结果示于表1。

[0196] [表1]

[0197] SiO_x D₅₀=4 μm ,石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) D₅₀=20 μm

[0198] SiO_x 比例10质量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 ,碳材料平均厚度100nm

[0199] 半值宽度2.257°,微晶3.77nm,改性方法:氧化还原,A>B

[0200] Li_2CO_3 含量0.45质量%,LiOH含量0.65质量%

[0201] 过滤液:pH12.2, $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}=6.1$

[0202]

表1	x	容量维持率 (%)	初期效率 (%)
比较例1-1	0.3	47	88.3
实施例1-1	0.5	82.8	87.6
实施例1-2	1	83.0	88.1
实施例1-3	1.6	82.9	87.4
比较例1-2	1.8	—	—

[0203] 如表1所示,在 SiO_x 表示的硅化合物中,x值在 $0.5 \leq x \leq 1.6$ 的范围外时,电池特性变差。例如,如比较例1-1所示,当氧不足时($x=0.3$),虽然首次效率提高,但是容量维持率显著变差。另一方面,如比较例1-2所示,当氧量较多时($x=1.8$),发生导电性的下降、实质上未显现硅氧化物的容量,因此停止了评价。

[0204] (实施例2-1、实施例2-2)

[0205] 除了将硅化合物颗粒的内部所包含的硅酸锂的种类变更为如表2所示以外,以与实施例1-2相同的条件来制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。氧化还原法中,通过调整在溶液中的浸渍时间与搅拌条件,调整了负极活性物质颗粒中的硅酸锂的种类。

[0206] (比较例2-1)

[0207] 除了不对硅化合物颗粒进行锂的插入以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,评价了循环特性和首次效率。

[0208] 将实施例2-1、实施例2-2、比较例2-1的结果示于表2中。

[0209] [表2]

[0210] SiO_x $x=1D_{50}=4\mu\text{m}$, 石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$

[0211] SiO_x 比例10质量%, 碳材料平均厚度100nm

[0212] 有 dQ/dV , 半值宽度 2.257° , 微晶3.77nm, 改性方法:氧化还原, $A>B$

[0213]

表2	硅酸锂	容量维持率 (%)	初期效率 (%)
实施例2-1	Li_2SiO_3	82.8	87.9
实施例2-2	Li_4SiO_4	82.7	87.9
实施例1-2	Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4	83.0	88.1
比较例2-1	—	79.0	84.5

[0214] 通过使硅化合物包含 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 这样的稳定的硅酸锂,提高了容量维持率、初期效率。尤其是在包含 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 这两种硅酸锂时,容量维持率、初期效率进一步得到了提高。另一方面,在未进行改性、且在硅化合物中不包含锂的比较例2-1中,容量维持率、初期效率下降。

[0215] (实施例3-1~3-4)

[0216] 除了如表3所示地改变了相对于负极活性物质颗粒的质量的 Li_2CO_3 的含量及相对于负极活性物质颗粒的质量的 LiOH 的含量以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。通过调整在负极活性物质颗粒的表面生成的氮化锂的量来控制了相对于负极活性物质颗粒的质量的 Li_2CO_3 和 LiOH 各自的含量。另外,通过改变在上述溶液 A_1 中灌入 N_2 的时间、鼓泡的时机、掺杂锂时的气氛来调整了氮化锂的量。

[0217] (实施例3-5~3-8)

[0218] 除了将负极活性物质颗粒的改性方法变更为热掺杂法、且将相对于负极活性物质颗粒的质量的 Li_2CO_3 的含量及相对于负极活性物质颗粒的质量的 LiOH 的含量变更为如表3所示以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。热掺杂法以下述方式进行。首先,在 Ar 和 N_2 的混合气氛下将 LiH 粉末与负极活性物质颗粒充分混合并进行密封,然后将密封后的容器分别进行搅拌,从而将包覆碳材料后的负极活性物质颗粒均匀化。然后,在 $700^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$ 的范围内进行加热,并进行了改性。此外,为了将一部分的活性锂自硅化合物脱离,将加热后的负极活性物质颗粒充分冷却,然后利用醇进行了清洗。通过以上的处理,向负极活性物质颗粒中插入了锂。在进行该热掺杂时,在负极活性物质颗粒的表面生成了氮化锂。然后,以与实施例1-2相同的方式,用包含水的溶液清洗该负极活性物质颗粒,由此在负极活性物质颗粒的表面生成了 Li_2CO_3 和 LiOH 。

[0219] (比较例3-1)

[0220] 除了不在负极活性物质的表面生成 Li_2CO_3 和 LiOH 以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。此时,未进行负极活性物质颗粒的改性。

[0221] (比较例3-2)

[0222] 除了如表3所示地使 Li_2CO_3 的含量和 LiOH 的含量均大于5.0质量%以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。

[0223] (比较例3-3、3-4)

[0224] 除了将负极活性物质颗粒的改性方法变更为热掺杂法、并且使 Li_2CO_3 的含量和 LiOH 的含量均大于5.0质量%以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。

[0225] 进一步,在实施例3-1~3-8、比较例3-1~3-4中,为了测定各个负极合剂浆料的稳定性,除了用于制作二次电池以外,另外取出30g制作成的负极合剂浆料的一部分,于 20°C 进行保存,并确认了自制作负极合剂浆料后开始5小时后、10小时后、24小时、48小时后、72小时后、及1周后的气体产生状况。此外,也以相同的步骤确认了在实施例1-2中制作的负极合剂浆料的气体产生状况。

[0226] [表3]

[0227] SiO_x $x=1D_{50}=4\mu\text{m}$, 石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$

[0228] SiO_x 比例10质量%, 碳材料平均厚度100nm, 有 dQ/dV , $A>B$

[0229]

表 3	改性方法	Li ₂ CO ₃ 含量 (质量%)	LiOH含量 (质量%)	过滤液的 pH 值	过滤液中 的 M _{Li} /M _{Si}	容量 维持率 (%)	初期 效率 (%)	至气体产生 为止的时间
实施例3-1	氧化还原	0.42	0.58	12.1	5.2	84.0	88.8	72小时
实施例1-2	氧化还原	0.45	0.65	12.2	6.1	83.0	88.1	72小时
实施例3-2	氧化还原	1.74	1.98	12.5	7.9	83.3	88.2	72小时
实施例3-3	氧化还原	3.91	3.98	12.7	8.4	83.6	88.0	72小时
实施例3-4	氧化还原	4.92	4.95	12.8	9.7	83.0	88.7	72小时
实施例3-5	热掺杂	0.51	0.45	11.7	4.2	81.0	86.5	48小时
实施例3-6	热掺杂	0.62	0.43	11.8	3.5	81.0	87.2	48小时
实施例3-7	热掺杂	2.92	2.77	12.4	7.7	82.4	87.6	48小时
实施例3-8	热掺杂	4.97	4.93	12.7	9.8	82.5	87.7	48小时
比较例3-1	未改性	0	0	6.0	0	79.0	83.5	-
比较例3-2	氧化还原	5.1	5.2	12.3	10.2	78.0	84.2	10小时
比较例3-3	热掺杂	3.8	20.1	13.3	0.3	76.0	85.8	5小时
比较例3-4	热掺杂	5.1	4.9	12.2	10.1	79.1	85.9	10小时

[0230] 如表3所示,满足相对于负极活性物质颗粒的质量的Li₂CO₃的含量和LiOH的含量均为0.01质量%以上、5.00质量%以下的条件的实施例 3-1~3-8,与不满足该条件的比较例 3-1~3-4相比,容量维持率和初期效率得到了提高。

[0231] 此外,如表3所示,若pH值在10~13的范围内,则相较于pH值在此范围外的比较例 3-3,从制作负极合剂浆料开始至气体产生为止的时间变长,成为稳定的负极合剂浆料。另外,比较例3-1中,由于未进行负极活性物质颗粒的改性,因此未产生气体。

[0232] 此外,如表3所示,摩尔比M_{Li}/M_{Si}满足 $10 \geq M_{Li}/M_{Si} \geq 0.5$ 的关系时, Li₂CO₃的含量和LiOH的含量成为适当的量,因此初期效率和循环特性得到了进一步提高。

[0233] (实施例4-1~4-9)

[0234] 除了将硅化合物颗粒的硅微晶的结晶性变更为如表4所示以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。另外,可利用原料的气化温度的变更、或硅化合物颗粒的生成后的热处理来控制硅化合物颗粒中的硅微晶的结晶性。实施例 4-9中,虽然计算出半值宽度为20°以上,但是这是使用解析软件进行拟合(fitting)的结果,实质上未获得峰。因此,可以说实施例4-9的硅化合物实质上为非晶质。

[0235] [表4]

[0236] SiO_x x=1D₅₀=4μm,石墨(天然石墨:人造石墨=5:5)D₅₀=20μm

[0237] SiO_x比例10质量%,Li₂SiO₃,Li₄SiO₄,碳材料平均厚度100nm

[0238] 有dQ/dV,改性方法:氧化还原,A>B

[0239] Li₂CO₃含量0.45质量%,LiOH含量0.65质量%,

[0240] 过滤液:pH12.2,M_{Li}/M_{Si}=6.1

[0241]

表4	半值宽度 (°)	Si (111) 微晶尺寸 (nm)	容量维持率 (%)	初期效率 (%)
实施例4-1	0.756	11.42	81.4	87.9
实施例4-2	0.796	10.84	81.9	87.8
实施例4-3	1.025	8.55	82.2	87.9
实施例4-4	1.218	7.21	82.6	87.9
实施例4-5	1.271	6.63	82.8	87.9
实施例4-6	1.845	4.62	82.8	88.0
实施例1-2	2.257	3.77	83.0	88.1
实施例4-7	2.593	3.29	83.2	88.1
实施例4-8	10.123	1.524	83.5	87.7
实施例4-9	20.221	0	84.0	87.9

[0242] 尤其是用半值宽度为 1.2° 、且由Si (111) 面产生的微晶尺寸为7.5nm 以下的低结晶性材料,获得了高的容量维持率。其中,当硅化合物为非晶质时,获得了最良好的特性。

[0243] (实施例5-1)

[0244] 除了使硅化合物在硅和硅酸锂区域的最大峰强度值A与源自上述 SiO_2 区域的峰强度值B的关系为 $A < B$ 以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。此时,通过在改性时减少锂的插入量,减少 Li_2SiO_3 的量,缩小源自 Li_2SiO_3 的峰强度A。

[0245] [表5]

[0246] SiO_x $x=1D_{50}=4\mu\text{m}$,石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$

[0247] SiO_x 比例10质量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 ,碳材料平均厚度100nm

[0248] 有 dQ/dV ,半值宽度 2.257° ,微晶3.77nm,改性方法:氧化还原,

[0249] Li_2CO_3 含量0.45质量%, LiOH 含量0.65质量%,

[0250] 过滤液:pH12.2, $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}=6.1$

[0251]

表5	A、B	容量维持率 (%)	初期效率 (%)
实施例5-1	$A < B$	82.6	87.2
实施例1-2	$A > B$	83.0	88.1

[0252] 由表5可知,峰强度的关系为 $A > B$ 时,电池特性得到了提高。

[0253] (实施例6-1)

[0254] 除了使用在由上述试验电池的30次充放电得到的V- dQ/dV 曲线中,在任意一次充

放电时都未在V为0.40V~0.55V的范围获得峰的负极活性物质以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。

[0255] [表6]

[0256] SiO_x $D_{50}=4\mu\text{m}$, 石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$

[0257] SiO_x 比例10质量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , 碳材料平均厚度100nm

[0258] 半值宽度 2.257° , 微晶3.77nm, 改性方法:氧化还原, $A>B$

[0259] Li_2CO_3 含量0.45质量%, LiOH 含量0.65质量%,

[0260] 过滤液:pH12.2, $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}=6.1$

[0261]

表6	dQ/dV 峰	容量维持率 (%)	初期效率 (%)
实施例6-1	无	81.8	87.5
实施例1-2	有	83.0	88.1

[0262] 为了使放电曲线形状更急剧地上升,在硅化合物(SiO_x)中,需要示出与硅(Si)相同的放电行为。30次的充放电中,在上述范围未显现峰的硅化合物示出相对缓和的放电曲线,因此在制成二次电池时,成为了初期效率有稍许下降的结果。若为在30次以内的充放电中显现峰的硅化合物,则能够形成稳定的块体,容量维持率和初期效率得到了提高。

[0263] (实施例7-1~7-6)

[0264] 除了将负极活性物质颗粒的中值粒径变更为如表7所示以外,以与

[0265] 实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。

[0266] [表7]

[0267] SiO_x $x=1$, 石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$

[0268] SiO_x 比例10质量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , 碳材料平均厚度100nm

[0269] 有dQ/dV, 半值宽度 2.257° , 微晶3.77nm, 改性方法:氧化还原, $A>B$

[0270] Li_2CO_3 含量0.45质量%, LiOH 含量0.65质量%,

[0271] 过滤液:pH12.2, $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}=6.1$

[0272]

表7	中值粒径 (μm)	容量维持率 (%)	初期效率 (%)
实施例7-1	0.1	80.9	87.9
实施例7-2	0.5	81.8	88.0
实施例7-3	1	82.3	88.2
实施例1-2	4	83.0	88.1
实施例7-4	10	83.1	88.1
实施例7-5	15	82.4	88.2
实施例7-6	20	80.1	87.8

[0273] 若负极活性物质颗粒的中值粒径为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,则维持率提高。认为其原因在于,

负极活性物质颗粒的每单位质量的表面积不会过大,能够缩小发生副反应的面积。另一方面,若中值粒径为 $15\mu\text{m}$ 以下,则在充电时颗粒不易碎裂,在充放电时不易生成由新生面导致的SEI(固体电解质界面),因此能够抑制可逆Li的损耗。此外,若负极活性物质颗粒的中值粒径为 $15\mu\text{m}$ 以下,则充电时的硅化合物颗粒的膨胀量不会变大,因此能够防止由膨胀导致的负极活性物质层的物理性破坏、电性破坏。

[0274] (实施例8-1)

[0275] 除了不在硅化合物颗粒的表面包覆碳材料以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。

[0276] (实施例8-2~8-5)

[0277] 除了变更包覆在硅化合物颗粒表面上的碳材料的平均厚度以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了循环特性和首次效率。碳材料的平均厚度可通过变更CVD条件来进行调整。

[0278] [表8]

[0279] SiO_x $x=1$ $D_{50}=4\mu\text{m}$, 石墨(天然石墨:人造石墨=5:5) $D_{50}=20\mu\text{m}$

[0280] SiO_x 比例10质量%, Li_2SiO_3 , Li_4SiO_4 , 有碳材料

[0281] 有 dQ/dV , 半值宽度 2.257° , 微晶 3.77nm , 改性方法:氧化还原, $A>B$

[0282] Li_2CO_3 含量0.45质量%, LiOH 含量0.65质量%,

[0283] 过滤液: $\text{pH}12.2$, $M_{\text{Li}}/M_{\text{Si}}=6.1$

[0284]

表 8	平均厚度 (nm)	容量维持率 (%)	初期效率 (%)
实施例1-2	100	83.0	88.1
实施例8-1	0	79.7	86.0
实施例8-2	10	82.3	88.0
实施例8-3	500	83.1	88.4
实施例8-4	1000	83.5	88.6
实施例8-5	5000	83.3	88.5

[0285] 由表8可知,具有碳材料时,维持率、初期效率提高。其中,碳材料的平均厚度为10nm以上时,导电性显著提高,因此能够提高容量维持率和初期效率。另一方面,若碳材料的平均厚度为5000nm以下,则在电池设计上,能够充分确保硅化合物颗粒的量,因此能够防止电池容量的下降。

[0286] (实施例9-1)

[0287] 除了变更了负极活性物质中的硅类活性物质颗粒的质量比以外,以与实施例1-2相同的条件制作二次电池,并评价了电池容量的增加率。

[0288] 图6示出表示硅类活性物质颗粒相对于负极活性物质的总量的比例与二次电池的电池容量的增加率的关系的图表。图6中的A所示的图表示出在本发明的负极的负极活性物质中,增加硅化合物颗粒的比例时的电池容量的增加率。另一方面,图6中的B所示的图表示

出增加未掺杂锂的硅化合物颗粒的比例时的电池容量的增加率(参考例)。由图6可知,若硅化合物的比例为6质量%以上,则电池容量的增加率变得比以往大,体积能量密度特别明显地增加。

[0289] 另外,本发明并不受上述实施方式的限定。上述实施方式为例示,任何具有实质上与本发明的权利要求书中记载的技术思想相同的构成、并发挥相同的作用效果的方案均包含在本发明的技术范围内。

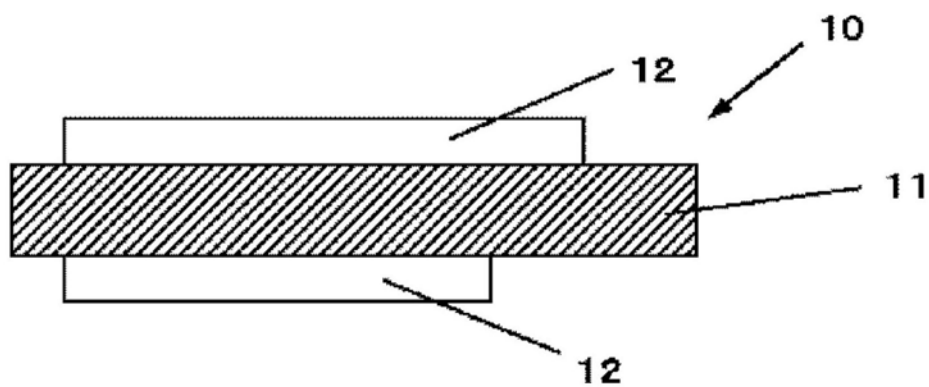


图1

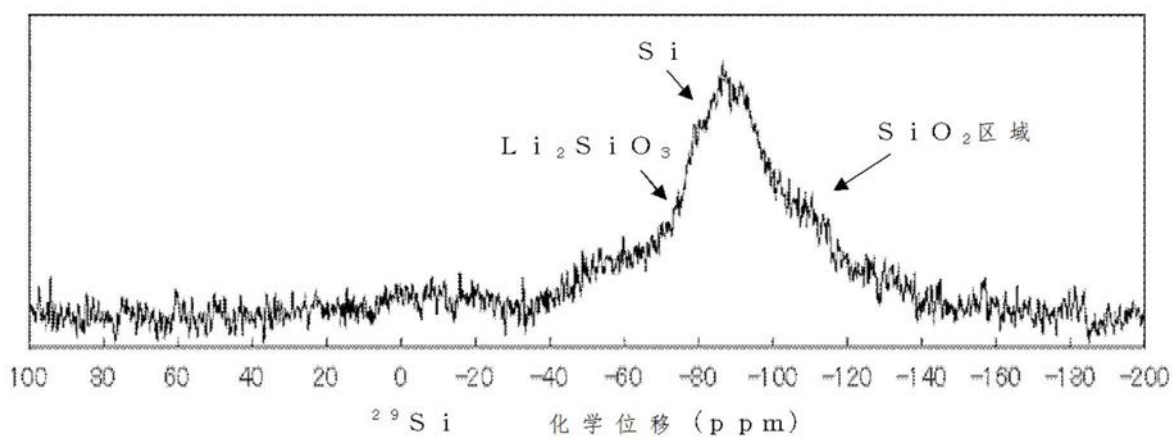


图2

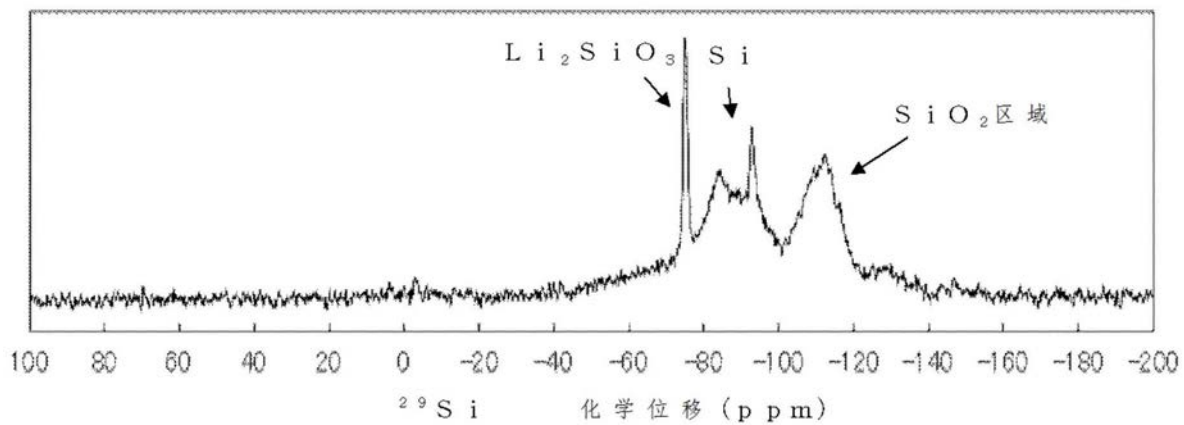


图3

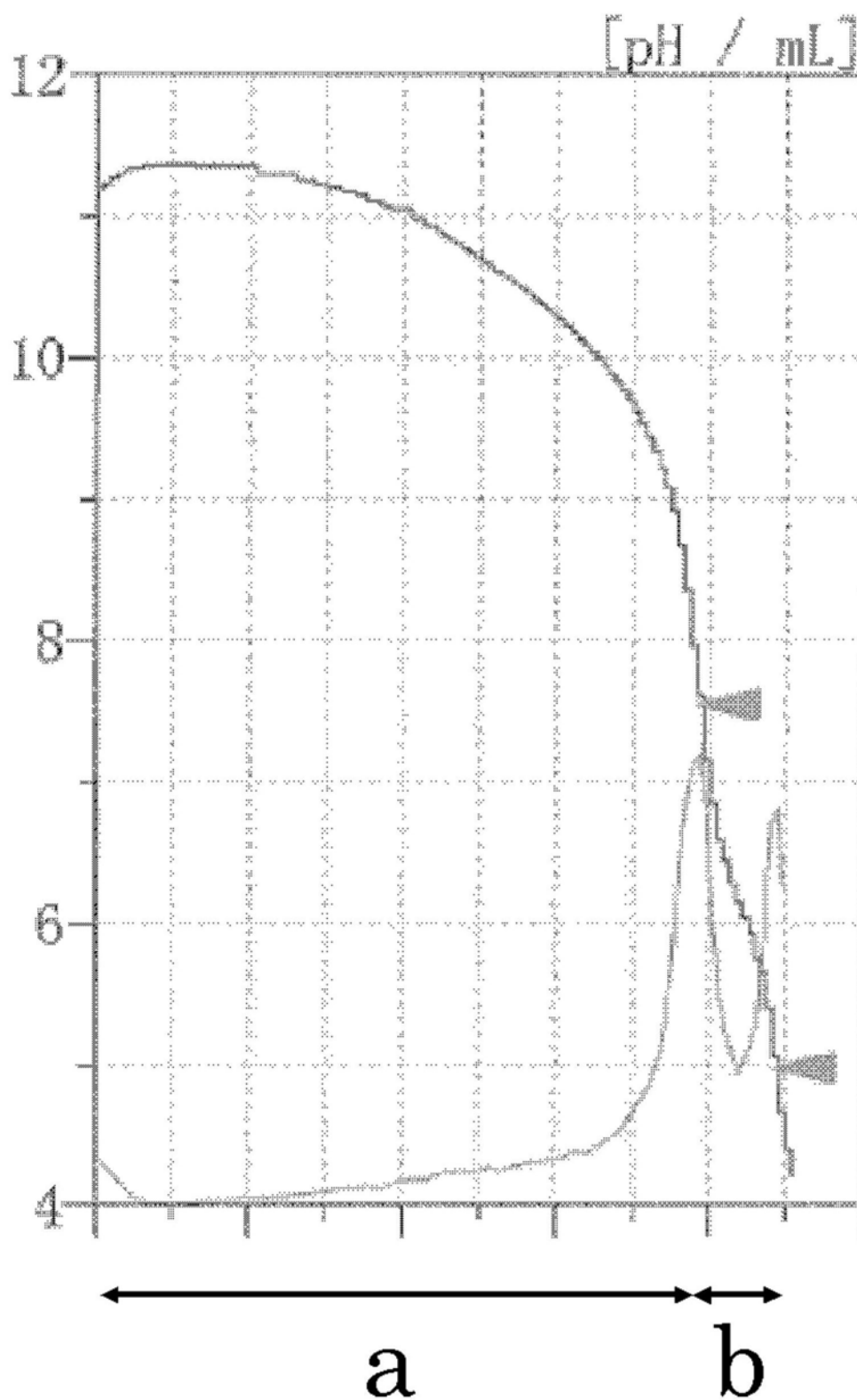


图4

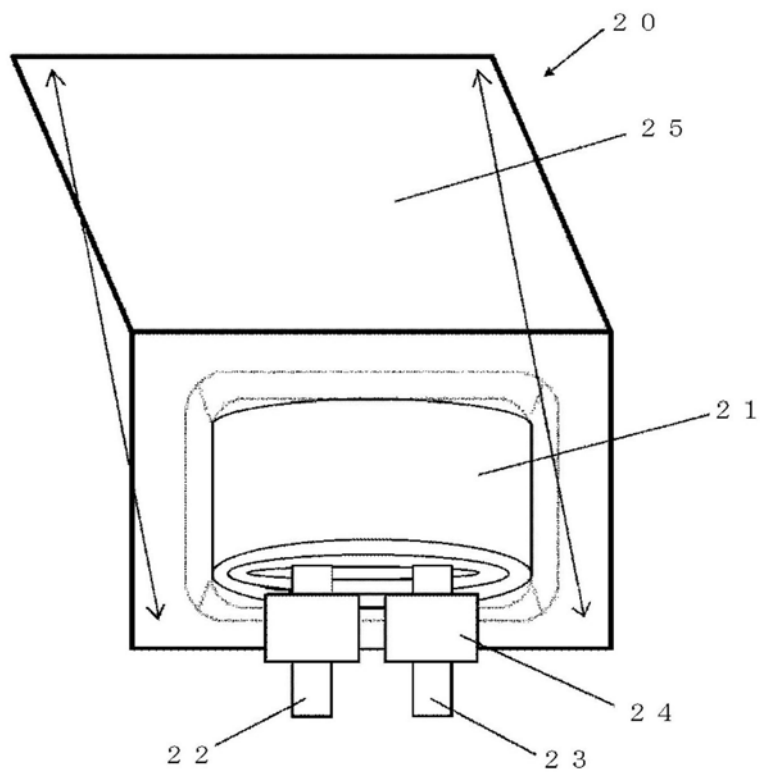


图5

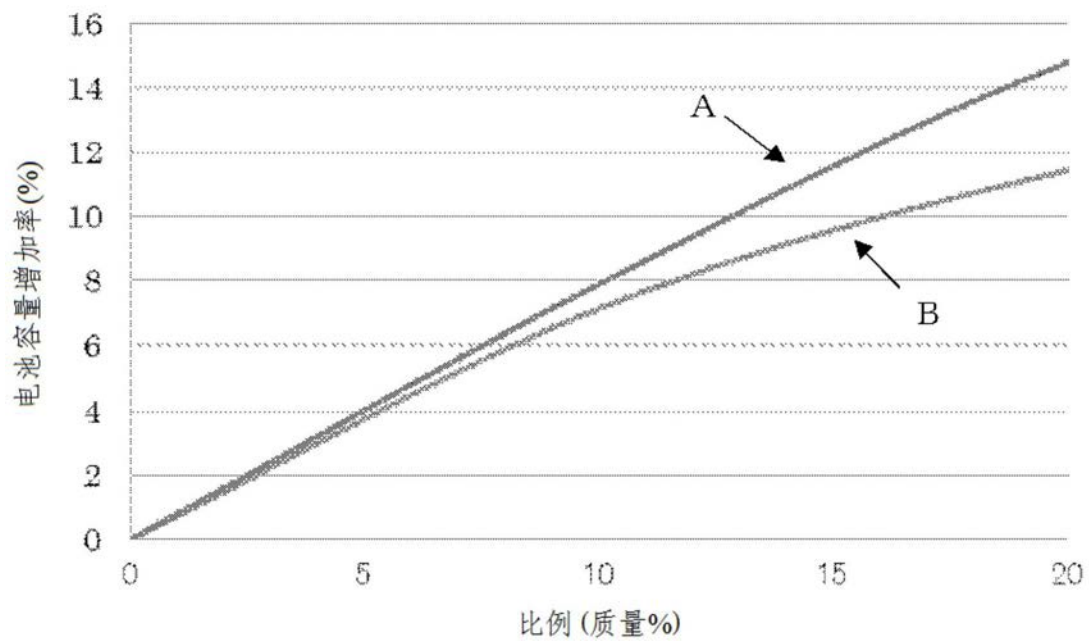


图6