



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107112517 B

(45)授权公告日 2019.03.01

(21)申请号 201480084139.7

三木文博 芜木智裕

(22)申请日 2014.12.17

(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

(65)同一申请的已公布的文献号

务所(普通合伙) 11277

申请公布号 CN 107112517 A

代理人 刘新宇 李茂家

(43)申请公布日 2017.08.29

(51)Int.Cl.

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/38(2006.01)

2017.06.16

H01M 4/36(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2014/083477 2014.12.17

(56)对比文件

(87)PCT国际申请的公布数据

W02016/098211 JA 2016.06.23

CN 104170127 A, 2014.11.26,

CN 103563134 A, 2014.02.05,

CN 101341612 A, 2009.01.07,

CN 103620831 A, 2014.03.05,

US 2010270497 A1, 2010.10.28,

CN 103329316 A, 2013.09.25,

(73)专利权人 日产自动车株式会社

地址 日本神奈川县

审查员 宋于锋

(72)发明人 吉冈洋一 千叶启贵 渡边学

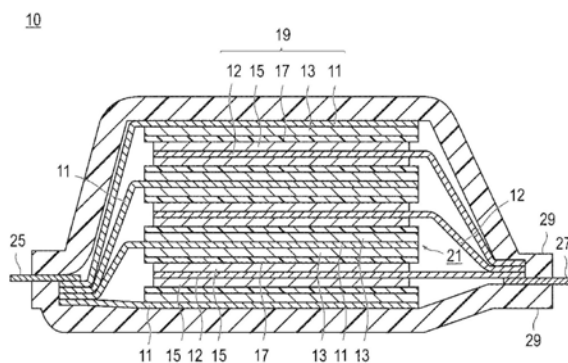
权利要求书1页 说明书18页 附图2页

(54)发明名称

电气设备用负极活性物质和使用其的电气设备

(57)摘要

提供能够提高锂离子二次电池等电气设备的循环耐久性的方案。将包含具有规定组成的含硅合金的负极活性物质用于电气设备。具有如下特征:该含硅合金的使用CuK α 1射线的X射线衍射测定中,Sn的(001)面的衍射峰强度B相对于Si的(111)面的衍射峰强度A之比(B/A)为0.3以上且3.7以下。此处, Si的(111)面的衍射峰存在于2θ = 24~33°的范围内, Sn的(001)面的衍射峰存在于2θ = 26~35°的范围内。



1. 一种锂离子二次电池用负极活性物质,其包含具有下述化学式(1)所示组成的含硅合金:



所述化学式(1)中,

A为不可避免的杂质,

M为选自由过渡金属、铝(Al)和碳(C)组成的组中的1种或2种以上的元素,且包含1种或2种以上的过渡金属元素,

x 、 y 、 z 和 a 表示质量%的值,此时, $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $7 < z < 100$ 、和 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$,

所述含硅合金的使用CuK α 1射线的X射线衍射测定中, $2\theta=26\sim 35^\circ$ 的范围内的Sn的(001)面的衍射峰强度B相对于 $2\theta=24\sim 33^\circ$ 的范围内的Si的(111)面的衍射峰强度A之比的值(B/A)为0.3以上且3.7以下,

所述含硅合金具有如下结构,所述结构具备以非晶态或低结晶性的硅(Si)为主成分的母相和包含过渡金属的硅化物的硅化物相,所述母相的硅(Si)中分散有锡(Sn)。

2. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极活性物质,其中,所述M为锌(Zn)。

3. 根据权利要求1所述的锂离子二次电池用负极活性物质,其中,所述B/A为0.4以上且2.7以下。

4. 根据权利要求3所述的锂离子二次电池用负极活性物质,其中,所述B/A为0.9以上且2.7以下。

5. 根据权利要求4所述的锂离子二次电池用负极活性物质,其中,所述B/A为0.9以上且2.2以下。

6. 根据权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用负极活性物质,其中,所述含硅合金的使用CuK α 1射线的X射线衍射测定中, $2\theta=26\sim 35^\circ$ 的范围内的Sn的(001)面的衍射峰的半值宽度为 0.6° 以上。

7. 根据权利要求1~5中任一项所述的锂离子二次电池用负极活性物质,其中,所述化学式(1)中,M为钛(Ti)。

8. 一种锂离子二次电池用负极,其是使用权利要求1~7中任一项所述的锂离子二次电池用负极活性物质而成的。

9. 一种锂离子二次电池,其是使用权利要求8所述的锂离子二次电池用负极而成的。

电气设备用负极活性物质和使用其的电气设备

技术领域

[0001] 本发明涉及电气设备用负极活性物质、及使用其的电气设备。对于本发明的电气设备用负极活性物质及使用其的电气设备,例如可以作为二次电池、电容器等用于电动汽车、燃料电池车和混合动力电动汽车等车辆的发动机等的驱动用电源、辅助电源。

背景技术

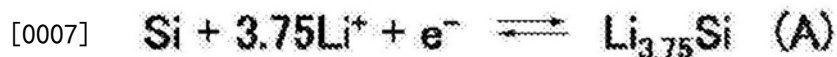
[0002] 近年来,为了应对大气污染、全球变暖,迫切期望二氧化碳量的降低。在汽车业界,对因电动汽车(EV)、混合动力电动汽车(HEV)的引入而带来的二氧化碳排出量的降低充满期待,把握它们的实用化的关键的发动机驱动用二次电池等电气设备的开发盛行。

[0003] 作为发动机驱动用二次电池,与手机、笔记本电脑等中使用的民用锂离子二次电池相比,要求具有极高的功率特性和高能量。因此,在所有电池中具有最高理论能量的锂离子二次电池备受关注,目前正迅速地进行开发。

[0004] 锂离子二次电池一般具有正极和负极介由电解质层被连接并容纳于电池外壳的结构,所述正极是使用粘结剂将正极活性物质等涂布于正极集电体的两面而成的,所述负极是使用粘结剂将负极活性物质等涂布于负极集电体的两面而成的。

[0005] 目前,锂离子二次电池的负极中开始使用在充放电循环的寿命、成本方面有利的碳/石墨系材料。然而,在碳/石墨系的负极材料中,通过锂离子向石墨晶体中的吸藏/释放来进行充放电,因此有以下缺点:无法得到由最大锂导入化合物即 LiC_6 得到的理论容量 372mAh/g 以上的充放电容量。因此,利用碳/石墨系负极材料得到满足车辆用途的实用化水平的容量、能量密度是困难的。

[0006] 另一方面,负极使用了与Li合金化的材料的电池与现有的碳/石墨系负极材料相比,能量密度提高,因此作为车辆用途中的负极材料受到期待。例如,Si材料在充放电时如下述反应式(A)那样每 1mol 吸藏释放 3.75mol 的锂离子,对于 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4 (= \text{Li}_{3.75}\text{Si})$,其理论容量为 3600mAh/g 。



[0008] 然而,对于负极使用了与Li合金化的材料的锂离子二次电池而言,其充放电时负极的膨胀收缩大。例如,吸藏Li离子时的体积膨胀对于石墨材料而言约为1.2倍,而对于Si材料而言,由于Si与Li合金化时自非晶状态向晶体状态转化会引起较大的体积变化(约4倍),因此存在使电极的循环寿命降低的问题。另外,Si负极活性物质的情况下,容量与循环耐久性为折衷的关系,有难以在显示出高容量的同时提高循环耐久性的问题。

[0009] 此处,专利文献1中公开了如下课题的发明:提供具有高容量、且循环寿命优异的负极粒料的非水电解质二次电池。具体而言,公开了使用如下物质作为负极活性物质:其为将硅粉末与钛粉末利用机械合金化法混合并进行湿式粉碎而得到的含硅合金,且包含以硅为主体的第1相和含有钛的硅化物(TiSi_2 等)的第2相。此时还公开了,使这些2个相中的至少一者为非晶态或低结晶性。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:国际公开第2006/129415号小册子

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

[0014] 根据本发明人等的研究明确了,使用上述专利文献1中记载的负极粒料的锂离子二次电池等电气设备中,虽然可以示出良好的循环耐久性,但是循环耐久性有时是不充分的。

[0015] 因此,本发明的目的在于,提供能够提高锂离子二次电池等电气设备的循环耐久性的手段。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究。其结果发现:包含具有规定组成的含硅合金的负极活性物质中,控制该含硅合金的X射线衍射测定中的2个特定的衍射峰强度的关系,从而可以解决上述课题,至此完成了本发明。

[0018] 即,本发明涉及一种电气设备用负极活性物质。前述电气设备用负极活性物质包含具有下述化学式(1)所示组成的含硅合金:

[0019] $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{M}_z\text{A}_a$ (1)

[0020] (上述化学式(1)中,

[0021] A为不可避免的杂质,

[0022] M为选自由过渡金属、铝(Al)、锌(Zn)和碳(C)组成的组中的1种或2种以上的元素,

[0023] x 、 y 、 z 和 a 表示质量%的值。此时, $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、和 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$ 。)

[0024] 而且,具有如下特征:该含硅合金的使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射线的X射线衍射测定中,Sn的(001)面的衍射峰强度B相对于Si的(111)面的衍射峰强度A之比的值(B/A)为0.3以上且3.7以下。此处,Si的(111)面的衍射峰存在于 $2\theta=24\sim 33^\circ$ 的范围,Sn的(001)面的衍射峰存在于 $2\theta=26\sim 35^\circ$ 的范围。

[0025] 发明的效果

[0026] 根据本发明,通过使B/A的值为0.3以上,Sn充分分散于Si中,Si的非晶化进行。另外,通过使B/A的值为3.7以下,Sn的偏析被抑制。其结果,可以提高使用负极活性物质的电气设备的循环耐久性。

附图说明

[0027] 图1为示意性示出本发明的电气设备的代表性的一个实施方式即层叠型的扁平非双极型锂离子二次电池的概要的截面概略图。

[0028] 图2为示意性示出本发明的电气设备的代表性实施方式即层叠型的扁平的锂离子二次电池的外观的立体图。

[0029] 图3为用于说明X射线衍射谱图中、Si的(111)面的衍射峰强度A和Sn的(001)面的衍射峰强度B、以及Sn的(001面)的衍射峰的半值宽度(FWHM)的算出方法的图。

具体实施方式

[0030] 以下,边参照附图边对本发明的电气设备用负极活性物质和使用其而成的电气设备的实施方式进行说明。但是,本发明的保护范围应该根据权利要求书的记载来确定,不仅限于以下形态。需要说明的是,在附图的说明中,对相同元件标注相同符号,省略重复说明。另外,附图的尺寸比率有时为了便于说明而被夸大,与实际比率不同。

[0031] 以下,使用附图对能够应用本发明的电气设备用负极活性物质的电气设备的基本构成进行说明。本实施方式中,作为电气设备,示例锂离子二次电池进行说明。

[0032] 首先,对于包含本发明的电气设备用负极活性物质的负极的代表性的一个实施方式即锂离子二次电池用的负极和使用其而成的锂离子二次电池,其电池单元(单电池层)的电压大,可以实现高能量密度、高功率密度。因此,对于使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极活性物质而成的锂离子二次电池,作为车辆的驱动电源用、辅助电源用优异。其结果,可以合适地用作车辆的驱动电源用等的锂离子二次电池。此外,也足够可以应用于面向手机等移动设备的锂离子二次电池。

[0033] 即,作为本实施方式的对象锂离子二次电池只要使用以下说明的本实施方式的锂离子二次电池用的负极活性物质而成即可,对其它技术特征没有特别限制。

[0034] 例如,以形态/结构区分上述锂离子二次电池时,可以也用于层叠型(扁平型)电池、卷绕型(圆筒型)电池等现有公知的任意形态/结构。通过采用层叠型(扁平型)电池结构,能够利用简单的热压接等密封技术来确保长期可靠性,从成本方面、操作性的方面出发是有利的。

[0035] 另外,以锂离子二次电池内的电连接形态(电极结构)来看时,可以也用于非双极型(内部并联型)电池和双极型(内部串联型)电池中的任意者。

[0036] 以锂离子二次电池内的电解质层的种类区分时,可以也用于电解质层使用非水系的电解液等溶液电解质的溶液电解质型电池、电解质层使用高分子电解质的聚合物电池等现有公知的任意电解质层的类型。该聚合物电池进一步被分为:使用高分子凝胶电解质(也简称为凝胶电解质)的凝胶电解质型电池、使用高分子固体电解质(也简称为聚合物电解质)的固体高分子(全固体)型电池。

[0037] 因此,以下的说明中,使用附图对使用本实施方式的锂离子二次电池用的负极活性物质而成的非双极型(内部并联型)锂离子二次电池简单地说明。但是,本实施方式的锂离子二次电池的保护范围不应限制于此。

[0038] <电池的整体结构>

[0039] 图1为示意性示出本发明的电气设备的代表性的一个实施方式、即扁平型(层叠型)的锂离子二次电池(以下也简称为“层叠型电池”)的整体结构的截面示意图。

[0040] 如图1所示那样,本实施方式的层叠型电池10具有如下结构:实际进行充放电反应的大致矩形的发电元件21被密封于作为外壳体的层压片29的内部的结构。此处,发电元件21具有如下结构:将在正极集电体12的两面配置有正极活性物质层15的正极、电解质层17、以及在负极集电体11的两面配置有负极活性物质层13的负极层叠而成的结构。具体而言,以使1个正极活性物质层15和与其相邻的负极活性物质层13夹设电解质层17而对置的方式,依次层叠负极、电解质层和正极。

[0041] 由此,相邻的正极、电解质层和负极构成1个单电池层19。因此,可以说如图1所示

的层叠型电池10具有通过层叠多个单电池层19而被电并联连接的结构。需要说明的是,位于发电元件21的两最外层的最外层的正极集电体均仅在单面配置有正极活性物质层15,但也可以在两面设置有活性物质层。即,也可以不制造仅在单面设有活性物质层的最外层专用的集电体,而是将在两面具有活性物质层的集电体直接用作最外层的集电体。另外,可以通过与图1颠倒正极和负极的配置,从而使最外层的负极集电体位于发电元件21的两最外层,在该最外层的负极集电体的单面或两面配置有负极活性物质层。

[0042] 正极集电体12和负极集电体11具有以下结构:分别安装与各电极(正极和负极)导通的正极集电板27和负极集电板25,使其夹在层压片29的端部,向层压片29的外部导出的结构。正极集电板27和负极集电板25可以根据需要分别介由正极引线和负极引线(未作图示)通过超声波焊接、电阻焊接等安装于各电极的正极集电体12和负极集电体11。

[0043] 上述说明的锂离子二次电池的特征在于负极。以下,对包括该负极的电池的主要构成构件进行说明。

[0044] <活性物质层>

[0045] 活性物质层13或15包含活性物质,根据需要进一步包含其它的添加剂。

[0046] [正极活性物质层]

[0047] 正极活性物质层15包含正极活性物质。

[0048] (正极活性物质)

[0049] 作为正极活性物质,例如可以举出:LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂、Li(Ni-Mn-Co)O₂和这些过渡金属的一部分被其他元素置换而得到的物质等锂-过渡金属复合氧化物、锂-过渡金属磷酸化合物、锂-过渡金属硫酸化合物等。根据情况,也可以组合使用2种以上的正极活性物质。从容量、功率特性的观点出发,优选使用锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质。更优选使用含有锂和镍的复合氧化物,进一步优选使用Li(Ni-Mn-Co)O₂和这些过渡金属的一部分被其他元素置换而得到的物质(以下,也简单称为“NMC复合氧化物”)。NMC复合氧化物具有锂原子层与过渡金属(Mn、Ni和Co秩序准确地配置)原子层夹设氧原子层交替堆叠而成的层状晶体结构,过渡金属M的每1个原子中包含1个Li原子,取出的Li量变为尖晶石系锂锰氧化物的2倍、即供给能力变为2倍,可以具有高的容量。

[0050] NMC复合氧化物如上述那样还包含过渡金属元素的一部分被其他金属元素置换而得到的复合氧化物。作为此时的其他元素,可以举出:Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr、Fe、B、Ga、In、Si、Mo、Y、Sn、V、Cu、Ag、Zn等,优选为Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr,更优选为Ti、Zr、P、Al、Mg、Cr,从提高循环特性的观点出发,进一步优选为Ti、Zr、Al、Mg、Cr。

[0051] NMC复合氧化物从理论放电容量高的方面出发,优选具有通式(1):Li_aNi_bMn_cCo_dM_xO₂(其中,式中,a、b、c、d、x满足0.9≤a≤1.2、0<b<1、0<c≤0.5、0<d≤0.5、0≤x≤0.3、b+c+d=1。M为选自Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr、Cr中的元素,且至少为1种)所示的组成。此处,a表示Li的原子比,b表示Ni的原子比,c表示Mn的原子比,d表示Co的原子比,x表示M的原子比。从循环特性的观点出发,通式(1)中,优选为0.4≤b≤0.6。需要说明的是,各元素的组成例如可以利用电感耦合等离子体(ICP)发射光谱法而测定。

[0052] 一般已知的是,从提高材料的纯度和提高电子传导性的观点出发,镍(Ni)、钴(Co)和锰(Mn)有利于容量和功率特性。Ti等用于置换晶体晶格中的过渡金属的一部分。从循环特性的观点出发,优选过渡元素的一部分被其他金属元素置换,特别优选通式(1)中为0<x

≤ 0.3 。选自自由Ti、Zr、Nb、W、P、Al、Mg、V、Ca、Sr和Cr组成的组中的至少1种发生固溶而晶体结构被稳定化,因此,其结果认为,即使重复充放电也可以防止电池的容量降低,可以实现优异的循环特性。

[0053] 作为更优选的实施方式,通式(1)中,从提高容量与寿命特性的均衡性的观点出发,优选b、c和d为 $0.44 \leq b \leq 0.51$ 、 $0.27 \leq c \leq 0.31$ 、 $0.19 \leq d \leq 0.26$ 。例如, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 与一般的民用电池中有实效的 LiCoO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 等相比,有如下优点:每单位重量的容量大,能够提高能量密度,从而可以制作小型且高容量的电池,从续航里程的观点出发也优选。需要说明的是,从容量更大的方面出发, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 是更有利的,但寿命特性方面存在困难。与此相对, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 与 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 相比,具有优异的寿命特性。

[0054] 根据情况,也可以组合使用2种以上的正极活性物质。从容量、功率特性的观点出发,优选使用锂-过渡金属复合氧化物作为正极活性物质。需要说明的是,当然也可以使用除上述之外的正极活性物质。

[0055] 对正极活性物质层15所含的正极活性物质的平均粒径没有特别限制,从高功率化的观点出发,优选为 $1 \sim 30\mu\text{m}$ 、更优选为 $5 \sim 20\mu\text{m}$ 。需要说明的是,本说明书中,“粒径”是指使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段观察的活性物质颗粒(观察面)的轮廓线上的任意2点之间的距离中的最大距离。另外,本说明书中,“平均粒径”的值采用使用扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等观察手段,以在几~几十个视野中观察到的颗粒的粒径的平均值的形式算出的值。其它构成成分的粒径、平均粒径也可以同样地定义。

[0056] 正极活性物质层15可以包含粘结剂。

[0057] (粘结剂)

[0058] 粘结剂是为了将活性物质彼此粘结或使活性物质与集电体粘结来维持电极结构而添加的。作为正极活性物质层中使用的粘结剂,没有特别限定,例如可以举出以下材料。可以举出:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚丙烯腈、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、纤维素、羧甲基纤维素(CMC)、乙烯-乙酸乙烯酯共聚物、聚氯乙烯、苯乙烯·丁二烯橡胶(SBR)、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶、乙烯·丙烯橡胶、乙烯·丙烯·二烯共聚物、苯乙烯·丁二烯·苯乙烯嵌段共聚物和其氢化物、苯乙烯·异戊二烯·苯乙烯嵌段共聚物和其氢化物等热塑性高分子、聚偏氟乙烯(PVdF)、聚四氟乙烯(PTFE)、四氟乙烯·六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯·全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、乙烯·四氟乙烯共聚物(ETFE)、聚氯三氟乙烯(PCTFE)、乙烯·氯三氟乙烯共聚物(ECTFE)、聚氟乙烯(PVF)等氟树脂、偏氟乙烯-六氟丙烯系氟橡胶(VDF-HFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-HFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯系氟橡胶(VDF-PFP系氟橡胶)、偏氟乙烯-五氟丙烯-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFP-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯系氟橡胶(VDF-PFMVE-TFE系氟橡胶)、偏氟乙烯-氯三氟乙烯系氟橡胶(VDF-CTFE系氟橡胶)等偏氟乙烯系氟橡胶、环氧树脂等。其中,更优选为聚偏氟乙烯、聚酰亚胺、苯乙烯·丁二烯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺。这些合适的粘结剂的耐热性优异,进而电势窗非常宽,在正极电位、负极电位两者下稳定,可以用于活性物质层。这些粘结剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种。

[0059] 正极活性物质层中所含的粘结剂量只要为可以粘结活性物质的量就没有特别限定,优选相对于活性物质层为0.5~15质量%,更优选为1~10质量%。

[0060] 正极(正极活性物质层)除了可以通过通常的将浆料进行涂布(coating)的方法来形成之外,还可以通过混炼法、溅射法、蒸镀法、CVD法、PVD法、离子镀法和喷镀法中的任意方法来形成。

[0061] [负极活性物质层]

[0062] 负极活性物质层13包含负极活性物质。

[0063] (负极活性物质)

[0064] 本实施方式中,负极活性物质的特征在于,由具有特定的元素组成的含硅合金构成。

[0065] 本实施方式中,含硅合金具有下述化学式(1)所示的组成。

[0066] $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{M}_z\text{A}_a$ (1)

[0067] 上述化学式(1)中,A为不可避免的杂质,M为选自由过渡金属、铝(Al)、锌(Zn)和碳(C)组成的组中的1种或2种以上的元素,x、y、z和a表示质量%的值。此时, $0 < x < 100$ 、 $0 < y < 100$ 、 $0 < z < 100$ 、和 $0 \leq a < 0.5$, $x+y+z+a=100$ 。

[0068] 由上述化学式(1)表明,本实施方式中,含硅合金必须为Si、Sn和M(为选自由过渡金属、铝(Al)、锌(Zn)和碳(C)组成的组中的1种或2种以上的元素)的三元系。如此,通过为Si、Sn和M的三元系,可以发挥优异的循环耐久性。另外,本说明书中,“不可避免的杂质”是指,含Si合金中存在于原料中、或在制造工序中不可避免地混入的物质。该不可避免的杂质本来是不需要的,但是由于其为微量,对Si合金的特性不造成影响,因此是被允许的杂质。

[0069] 构成本实施方式中的负极活性物质的含硅合金优选具备以非晶态(非晶)或低结晶性的硅为主成分的母相。如此,构成母相的硅为非晶态或低结晶性时,可以提供高容量且循环耐久性优异的电气设备。

[0070] 构成含硅合金的母相是含有硅作为主成分的相,优选为包含Si和Sn的相。该母相(以Si为主成分的相)是在本实施方式的电气设备(锂离子二次电池)工作时参与锂离子的吸藏/释放的相,是能够以电化学的方式与Li反应的相。为包含Si和Sn的相时,单位重量和单位体积中能够吸藏/释放大量的Li,并且能够发挥优异的循环耐久性。但是,Si缺乏电子传导性,因此,母相中也可以包含磷、硼等微量的添加元素、过渡金属等。

[0071] 另一方面,构成本实施方式中的负极活性物质的含硅合金在上述母相的基础上,优选还包含分散于该母相中的硅化物相。该硅化物相为含有过渡金属的硅化物(例如 TiSi_2)的相。即,包含硅化物相时,上述化学式(1)中,M包含1种或2种以上的过渡金属元素。该硅化物相通过包含硅化物(也称为硅化物),从而与母相的亲合性优异,特别是可以抑制充电时的体积膨胀中的晶体界面处的断裂。进而,硅化物相与母相相比,从电子传导性和硬度的观点出发,是优异的。因此,硅化物相改善了母相的低电子传导性,且还承担对膨胀时的应力而维持活性物质的形状的作用。

[0072] 硅化物相中也可以存在多个相,例如可以存在过渡金属元素M与Si的组成比不同的2相以上(例如, MSi_2 和 MSi)。另外,通过包含不同的与过渡金属元素的硅化物,也可以存在2相以上。此处,对于硅化物相中所含的过渡金属的种类没有特别限制,优选为选自由Ti、Zr、Ni、Cu、V和Fe组成的组中的至少1种,更优选为Ti或Zr,特别优选为Ti。这些元素在形成

硅化物时,显示高于其他元素的硅化物的电子传导度,且具有高的强度。特别是过渡金属元素为Ti时的硅化物即TiSi₂显示非常优异的电子传导性,故优选。

[0073] 特别是,过渡金属元素M为Ti时,硅化物相中存在组成比不同的2相以上(例如,TiSi₂和TiSi)时,硅化物相的50质量%以上、优选80质量%以上、进一步优选90质量%以上、特别优选95质量%以上、最优选100质量%为TiSi₂相。

[0074] 此处,为了判定构成本实施方式中的负极活性物质的含硅合金是否具有如上述那样的母相和硅化物相,使用以下方法。即,可以通过基于以下测定装置和条件进行电子衍射测定,确认示出硅化物相的结晶性的衍射点的有无。这样的点存在是证实硅化物相的存在。另外,判定母相是否为非晶态或低结晶性时,有效的是,确认同样的电子衍射测定中衍射图像幅宽且不清晰的、所谓“晕图案”的有无,晕图案的存在表明母相为非晶态或低结晶性。

[0075] (电子衍射测定)

[0076] 1) 装置:场发射型电子显微镜(JEOL制JEM2100F)

[0077] 图像获得:Digital Micrograph

[0078] 2) 测定条件:加速电压=200kV

[0079] 射束直径=1.0nm ϕ 左右。

[0080] 本实施方式中,特别是,作为负极活性物质(含硅合金)中的添加元素选择Ti,进而作为第2添加元素添加Sn,从而可以在Li合金化时更进一步抑制非晶-晶体的相变,提高循环寿命。另外,由此,与现有的负极活性物质(例如碳系负极活性物质)相比,变为高容量。因此,根据本发明的优选的实施方式,上述化学式(1)所示的组成中,M优选为钛(Ti)。

[0081] 此处,在Li合金化时抑制非晶-晶体的相变是由于:对于Si材料,Si和Li合金化时,从非晶状态向晶体状态转化会引起较大的体积变化(约4倍),因此颗粒自身崩溃,丧失作为活性物质的功能。因此,通过抑制非晶-晶体的相变,可以抑制颗粒自身的崩溃,保持作为活性物质的功能(高容量),还可以提高循环寿命。通过选择上述添加元素,可以提供高容量且具有高循环耐久性的Si合金负极活性物质。

[0082] 上述化学式(1)的组成中,M(特别是Ti)的组成比z优选为 $7 < z < 100$ 、更优选为 $10 < z < 100$ 、进一步优选为 $15 < z < 100$ 、特别优选为 $20 \leq z < 100$ 。通过使M(特别是Ti)的组成比z为这样的范围,可以更进一步提高循环特性。

[0083] 更优选,化学式(1)中的、前述x、y和z优选满足下述数学式(1)或(2):

$$[0084] \quad 35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 0 < z \leq 37 \quad (1)$$

$$[0085] \quad 35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 0 < z \leq 35 \quad (2)。$$

[0086] 各成分含量处于上述范围内时,可以得到超过1000Ah/g的初始放电容量,对于循环寿命也可以超过90%(50个循环)。

[0087] 需要说明的是,从实现进一步提高该负极活性物质的上述特性的观点出发,期望M(特别是Ti)的含量设为超过7质量%的范围。即、前述x、y和z优选满足下述数学式(3)或(4):

$$[0088] \quad 35 \leq x \leq 78, 7 \leq y \leq 30, 7 < z \leq 37 \quad (3)$$

$$[0089] \quad 35 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 35 \quad (4)。$$

[0090] 由此,可以更进一步提高循环特性。

[0091] 而且,从确保更良好的循环耐久性的观点出发,前述x、y和z优选满足下述数学式

(5) 或 (6) :

$$[0092] \quad 35 \leq x \leq 68, 7 \leq y \leq 30, 18 \leq z \leq 37 \quad (5)$$

$$[0093] \quad 39 \leq x \leq 52, 30 \leq y \leq 51, 7 < z \leq 20 \quad (6)。$$

[0094] 而且,从初始放电容量和循环耐久性的观点出发,本实施方式的负极活性物质中,前述x、y和z优选满足下述数学式(7) :

$$[0095] \quad 46 \leq x \leq 58, 7 \leq y \leq 21, 24 \leq z \leq 37 \quad (7)。$$

[0096] 需要说明的是,A如上述那样为来自于原料、制法的上述3成分之外的杂质(不可避免的杂质)。前述a为 $0 \leq a < 0.5$ 、优选为 $0 \leq a < 0.1$ 。

[0097] 需要说明的是,负极活性物质(含硅合金)是否具有上述化学式(1)的组成可以通过基于荧光X射线分析(XRF)的定性分析、和基于电感耦合等离子体(ICP)发光分光分析法的定量分析来确认。

[0098] 构成本实施方式中的负极活性物质的含硅合金的特征在于,使用CuK α 1射线的X射线衍射测定中,Sn的(001)面的衍射峰强度B相对于Si的(111)面的衍射峰强度A之比的值(B/A)为0.3以上且3.7以下。此处,Si的(111)面的衍射峰存在于 $2\theta = 24 \sim 33^\circ$ 的范围,Sn的(001)面的衍射峰存在于 $2\theta = 26 \sim 35^\circ$ 的范围。该比的值(B/A)的下限值优选为0.4以上、更优选为0.9以上。另外,该比的值(B/A)的上限值优选为2.7以下、更优选为2.2以下。该比的值(B/A)低于0.3时,Sn不会充分分散于Si中,因此,Si为非晶的程度小,无法得到充分的循环耐久性。另一方面,该比的值(B/A)超过3.7时,结晶性的Sn在Si中发生偏析,无法得到充分的循环耐久性。

[0099] 作为将该比的值(B/A)控制为0.3以上且3.7以下的方法,没有特别限制,通过适当设定原料的组成、合金化处理时间从而可以进行调整。例如,增大Sn相对于Si的含量的比例时,结晶性的Sn的比例变大,因此,该比的值(B/A)有变大的倾向。另外,延长合金化处理时间时,Si和Sn为非晶的程度变大,该比的值(B/A)限制于1.5附近。另外,根据元素M的种类而该比的值(B/A)也发生变化。列举一例时,作为元素M,使用Ti等过渡金属元素的情况下,与使用Al的情况相比,该比的值(B/A)有变大的倾向。

[0100] 本申请中,用于算出上述衍射峰的强度比的X射线衍射分析利用后述的实施例的栏中记载的方法进行。

[0101] 此处, $2\theta = 24 \sim 33^\circ$ 的范围内的Si的(111)面的衍射峰强度A可以如以下求出(参照图3)。

[0102] 首先,通过X射线衍射分析得到的衍射谱图中,将 $2\theta = 24^\circ$ (图3中为 $2\theta = P$)处的垂线与衍射谱图相交的点设为A。同样地,将 $2\theta = 33^\circ$ (图3中为 $2\theta = Q$)处的垂线与X射线衍射谱图相交的点设为B。此处,以线段AB为基线,将Si的(111)面的衍射峰($2\theta =$ 约 28.5°)处的垂线与该基线相交的点设为C。然后,以连接Si的(111)面的衍射峰($2\theta =$ 约 28.5°)的顶点E与点C的线段CE的长度的形式,可以求出Si的(111)面的衍射峰强度A。

[0103] $2\theta = 26 \sim 35^\circ$ 的范围内的Sn的(001)面的衍射峰强度B也可以与上述同样地求出。即,通过X射线衍射分析得到的衍射谱图中,将 $2\theta = 26^\circ$ (图3中为 $2\theta = P$)处的垂线与衍射谱图相交的点设为A。同样地,将 $2\theta = 35^\circ$ (图3中为 $2\theta = Q$)处的垂线与X射线衍射谱图相交的点设为B。此处,以线段AB为基线,将Sn的(001)面的衍射峰($2\theta =$ 约 30.6°)处的垂线与该基线相交的点设为C。然后,以连接Sn的(001)面的衍射峰($2\theta =$ 约 30.6°)的顶点E与点C的线段CE

的长度的形式,可以求出Sn的(001)面的衍射峰强度B。

[0104] 另外,构成本实施方式中的负极活性物质的含硅合金优选的是,使用CuK α 1射线的X射线衍射测定中, $2\theta=26\sim 35^\circ$ 的范围内的Sn的(001)面的衍射峰的半值宽度(FWHM:full width at half maximum)为 0.6° 以上。该半值宽度更优选为 0.65° 以上、进一步优选为 0.70° 以上、特别优选为 0.75° 以上。一般来说,Sn的(001)面的衍射峰的半值宽度大表明,Sn为非晶的程度大。Sn为非晶时,Sn对作为非晶的Si的分散性提高,因此可以更进一步发挥优异的循环耐久性。

[0105] 作为将该半值宽度控制为 0.6° 以上的方法,没有特别限制,通过适当设定原料的组成、合金化处理时间从而可以进行调整。例如,延长合金化处理时间时,Sn为非晶的程度变大,因此半值宽度变大。另外,通过减小合金组成中的Sn的含量比,结晶性的Sn也不易残留,因此,半值宽度有变大的倾向。

[0106] 本申请中,用于算出上述半值宽度的X射线衍射分析利用后述的实施例的栏中记载的方法进行。

[0107] 此处, $2\theta=26\sim 35^\circ$ 的范围内的Sn的(001)面的衍射峰的半值宽度可以如以下求出(参照图3)。

[0108] 首先,通过X射线衍射分析得到的衍射谱图中,将 $2\theta=26^\circ$ (图3中为 $2\theta=P$)处的垂线与衍射谱图相交的点设为A。同样地,将 $2\theta=35^\circ$ (图3中为 $2\theta=Q$)处的垂线与X射线衍射谱图相交的点设为B。此处,以线段AB为基线,将Sn的(001)面的衍射峰($2\theta=$ 约 30.6°)处的垂线与该基线相交的点设为C。接着,将连接Sn的(001)面的衍射峰($2\theta=$ 约 30.6°)的顶点E与点C的线段CE二等分(将经过二等分的中心点设为D)。然后,引出通过上述D的平行线,以该平行线与X射线衍射图案相交的2点间的长度的形式,可以求出半值宽度(FWHM)。

[0109] 构成本实施方式中的负极活性物质的含硅合金的粒径没有特别限制,作为平均粒径,优选为 $0.1\sim 20\mu\text{m}$ 、更优选为 $0.2\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0110] (负极活性物质的制造方法)

[0111] 对本实施方式的电气设备用负极活性物质的制造方法没有特别限制,可以适当参照以往公知的见解。本申请中,作为用于使基于X射线衍射分析的衍射峰的强度比B/A的值为上述的范围内的制造方法的一例,提供具备以下的工序的制造方法。

[0112] 首先,进行将含硅合金的原料混合得到混合粉末的工序。该工序中,考虑所得负极活性物质(含硅合金)的组成,将该合金原料混合。作为该合金的原料,只要可以实现作为负极活性物质所需的元素的比率就对其形态等没有特别限定。例如,可以使用:以目标比率混合构成负极活性物质的元素单质而成的物质、具有目标元素比率的合金、固溶体、或金属间化合物。另外,通常,将粉末状态的原料混合。由此,可以得到包含原料的混合粉末。需要说明的是,通过调节原料中的硅(Si)与锡(Sn)的组成比,可以控制上述衍射峰的强度比(B/A)。例如,增大Sn相对于Si的组成比时,可以增大强度比(B/A)。

[0113] 接着,对上述得到的混合粉末进行合金化处理。由此,可以得到能够用作电气设备用负极活性物质的含硅合金。

[0114] 作为合金化处理的方法,有固相法、液相法、气相法,例如可以举出:机械合金化法、电弧等离子体熔融法、铸造法、气体雾化法、液体骤冷法、离子束溅射法、真空蒸镀法、镀膜法、气相化学反应法等。其中,优选使用机械合金化法进行合金化处理。通过利用机械合

合金化法进行合金化处理,可以容易进行相的状态的控制,故优选。另外,进行合金化处理前,可以包括:将原材料熔融的工序;将前述熔融了的熔融物骤冷并使其凝固的工序。

[0115] 本实施方式的制造方法中,优选进行12小时以上、更优选进行24小时以上的上述合金化处理。由此,可以形成包含上述那样的母相/硅化物相的结构。特别是,只要合金化处理的时间为24小时以上,就可以得到能够发挥期望的循环耐久性的负极活性物质(含硅合金)。需要说明的是,合金化处理的时间优选为30小时以上、更优选为36小时以上、进一步优选为42小时以上、特别优选为48小时以上。如此,通过延长合金化处理所需的时间,Si和Sn为非晶的程度变大,衍射峰的强度比(B/A)限制于1.5附近。需要说明的是,用于合金化处理的时间的上限值不特别设定,通常为72小时以下即可。

[0116] 基于上述方法的合金化处理通常在干式气氛下进行,但合金化处理后的粒度分布的大小幅度有时非常大。因此,优选进行用于调整粒度的粉碎处理和/或分级处理。

[0117] 以上,对负极活性物质层中必须含有的规定的合金进行了说明,但负极活性物质层也可以包含其它负极活性物质。作为除上述规定的合金以外的负极活性物质,可以举出:天然石墨、人造石墨、炭黑、活性碳、碳纤维、焦炭、软炭、或硬炭等碳、Si、Sn等纯金属、在上述规定的组成比之外的合金系活性物质、或TiO、Ti₂O₃、TiO₂、或SiO₂、SiO、SnO₂等金属氧化物、Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄或Li₇MnN等锂与过渡金属的复合氧化物、Li-Pb系合金、Li-Al系合金、Li等。其中,从充分地发挥通过使用上述规定的合金作为负极活性物质所起到的作用效果的观点出发,负极活性物质的总量100质量%中所占的上述规定的合金的含量优选为50~100质量%、更优选为80~100质量%、进一步优选为90~100质量%、特别优选为95~100质量%、最优选为100质量%。

[0118] 接着,负极活性物质层13包含粘结剂。

[0119] (粘结剂)

[0120] 粘结剂是为了使活性物质彼此粘结或使活性物质与集电体粘结来维持电极结构而添加的。对负极活性物质层中使用的粘结剂的种类也没有特别限制,可以同样地使用作为正极活性物质层中使用的粘结剂而在上文说明的物质。因此,此处省略详细说明。

[0121] 需要说明的是,负极活性物质层中所含的粘结剂量只要为能够粘结活性物质的量就没有特别限定,相对于负极活性物质层优选为0.5~20质量%、更优选为1~15质量%。

[0122] (正极活性物质层15和负极活性物质层13共通的特征)

[0123] 以下,针对正极活性物质层15和负极活性物质层13共通的特征进行说明。

[0124] 正极活性物质层15和负极活性物质层13根据需要包含导电助剂、电解质盐(锂盐)、离子传导性聚合物等。特别是,负极活性物质层13还必须包含导电助剂。

[0125] 导电助剂

[0126] 导电助剂是指:为了提高正极活性物质层或负极活性物质层的导电性而配混的添加物。作为导电助剂,可以举出:乙炔黑等炭黑、石墨、气相生长碳纤维等碳材料。活性物质层包含导电助剂时,可以有效地形成活性物质层的内部的电子网络,可以有利于电池的功率特性的提高。

[0127] 向活性物质层中混入的导电助剂的含量相对于活性物质层的总量为1质量%以上、更优选为3质量%以上、进一步优选为5质量%以上的范围。另外,向活性物质层中混入的导电助剂的含量相对于活性物质层的总量为15质量%以下、更优选为10质量%以下、进

一步优选为7质量%以下的范围。通过将活性物质自身的电子导电性低而可以利用导电助剂的量来降低电极电阻的、活性物质层中的导电助剂的配混比(含量)限定在上述范围内,从而可以表现出以下的效果。即,可以充分地担保电子导电性,而不妨碍电极反应,可以抑制由电极密度的降低导致的能量密度的降低,乃至可以实现基于电极密度的提高的能量密度的提高。

[0128] 另外,可以使用兼有上述导电助剂和粘结剂的功能的导电性粘结剂代替这些导电助剂和粘结剂、或也可以与这些导电助剂和粘结剂中的一者乃至两者组合使用。作为导电性粘结剂,可以使用已经市售的TAB-2(宝泉株式会社制)。

[0129] 电解质盐(锂盐)

[0130] 作为电解质盐(锂盐),可以举出: $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 等。

[0131] 离子传导性聚合物

[0132] 作为离子传导性聚合物,例如可以举出:聚环氧乙烷(PEO)系和聚环氧丙烷(PP0)系的聚合物。

[0133] 对正极活性物质层和负极活性物质层中所含的成分的配混比没有特别限定。配混比可以通过适当参照关于非水溶剂二次电池的公知常识来调整。

[0134] 对各活性物质层(集电体单面的活性物质层)的厚度也没有特别限制,可以适当参照关于电池的现有公知常识。若列举一个例子,则考虑到电池的使用目的(重视功率、重视能量等)、离子传导性,各活性物质层的厚度通常为1~500 μm 左右、优选为2~100 μm 。

[0135] <集电体>

[0136] 集电体11、12由导电性材料构成。集电体的大小根据电池的使用用途确定。例如,如果用于要求高能量密度的大型电池,则可以使用面积大的集电体。

[0137] 对集电体的厚度也没有特别限制。集电体的厚度通常为1~100 μm 左右。

[0138] 对集电体的形状也没有特别限制。图1所示的层叠型电池10中,除了集电箔之外,还可以使用拉网板栅(expanded grid等)等。

[0139] 需要说明的是,将负极活性物质通过溅射法等负极集电体12上直接形成薄膜合金时,使用集电箔是理想的。

[0140] 对构成集电体的材料没有特别限制。例如,可以采用金属、在导电性高分子材料或非导电性高分子材料中添加有导电性填料的树脂。

[0141] 具体而言,作为金属,可以举出:铝、镍、铁、不锈钢、钛、铜等。此外,可以优选使用镍和铝的包层材料、铜和铝的包层材料、或这些金属的组合物等的镀覆材料等。另外,可以为在金属表面上覆盖铝而成的箔。其中,从电子传导性、电池工作电位、由溅射获得的负极活性物质对集电体的密合性等观点出发,优选铝、不锈钢、铜、镍。

[0142] 另外,作为导电性高分子材料,例如可以举出:聚苯胺、聚吡咯、聚噻吩、聚乙炔、聚对苯撑、聚苯乙炔、聚丙烯腈和聚噁二唑等。这样的导电性高分子材料即使不添加导电性填料也具有充分的导电性,所以在制造工序的容易化或集电体的轻量化的方面是有利的。

[0143] 作为非导电性高分子材料,例如可以举出:聚乙烯(PE:高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)等)、聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚醚腈(PEN)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚酰胺(PA)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡胶(SBR)、聚

丙烯腈(PAN)、聚丙烯酸甲酯(PMA)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、聚氯乙烯(PVC)、聚偏氟乙烯(PVdF)、或聚苯乙烯(PS)等。这样的非导电性高分子材料可以具有优异的耐电位性或耐溶剂性。

[0144] 可以根据需要在上述导电性高分子材料或非导电性高分子材料中添加导电性填料。特别是在作为集电体的基材的树脂仅由非导电性高分子组成时,为了对树脂赋予导电性,必然导电性填料成为必须。

[0145] 导电性填料只要为具有导电性的物质就可以没有特别限制地使用。例如作为导电性、耐电位性、或锂离子阻隔性优异的材料,可以举出:金属和导电性碳等。作为金属,没有特别限制,优选包含选自Ni、Ti、Al、Cu、Pt、Fe、Cr、Sn、Zn、In、Sb和K组成的组中的至少1种金属或含有这些金属的合金或金属氧化物。另外,作为导电性碳,没有特别限制。优选包含选自自由乙炔黑、VULCAN、BLACK-PEARL、碳纳米纤维、科琴黑、碳纳米管、碳纳米角、碳纳米空心球和富勒烯组成的组中的至少1种。

[0146] 导电性填料的添加量只要为能够对集电体赋予充分的导电性的量就没有特别限制,一般来说为5~35质量%左右。

[0147] <电解质层>

[0148] 作为构成电解质层17的电解质,可以使用液体电解质或聚合物电解质。

[0149] 液体电解质具有锂盐(电解质盐)溶解于有机溶剂的形态。作为有机溶剂,例如可以举出:碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸甲丙酯(MPC)等碳酸酯类。

[0150] 另外,作为锂盐,可以采用Li(CF₃SO₂)₂N、Li(C₂F₅SO₂)₂N、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiTaF₆、LiClO₄、LiCF₃SO₃等能够添加到电极的活性物质层中的化合物。

[0151] 另一方面,聚合物电解质被分为包含电解液的凝胶电解质、以及不包含电解液的本征聚合物电解质。

[0152] 凝胶电解质具有在由离子传导性聚合物形成的基质聚合物中注入上述液体电解质(电解液)而成的构成。通过使用凝胶聚合物电解质作为电解质,电解质的流动性消失,在变得容易阻挡各层间的离子传导的方面优异。

[0153] 对于用作基质聚合物的离子传导性聚合物,例如可以举出:聚环氧乙烷(PEO)、聚环氧丙烷(PPO)、和它们的共聚物等。在可溶的聚环氧乙烷系聚合物中锂盐等电解质盐可以良好地溶解。

[0154] 作为凝胶电解质中的上述液体电解质(电解液)的比率,不应特别限制,从离子传导率等观点出发,设为几质量%~98质量%左右是理想的。本实施方式中对于电解液的比率为70质量%以上的、电解液多的凝胶电解质是特别有效的。

[0155] 需要说明的是,电解质层由液体电解质、凝胶电解质、本征聚合物电解质构成时,电解质层中可以使用隔膜。作为隔膜(包含无纺布)的具体的形态,例如可以举出:由聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃形成的微多孔膜、多孔质的平板、以及无纺布。

[0156] 本征聚合物电解质具有在上述基质聚合物中溶解支持盐(锂盐)而成的构成,不含作为增塑剂的有机溶剂。因此,电解质层由本征聚合物电解质构成时,没有自电池漏液的担心,可以提高电池的可靠性。

[0157] 凝胶电解质、本征聚合物电解质的基质聚合物通过形成交联结构从而可以表现出

优异的机械强度。为了形成交联结构,可以使用适当的聚合引发剂,对高分子电解质形成用的聚合性聚合物(例如PEO、PPO)实施热聚合、紫外线聚合、辐射线聚合、电子束聚合等聚合处理。

[0158] <集电板和引线>

[0159] 为了将电流引出到电池外部,可以使用集电板。集电板与集电体、引线电连接,被取出到作为电池外饰材料的层压片的外部。

[0160] 对构成集电板的材料没有特别限制,作为锂离子二次电池用的集电板,可以使用以往使用的公知的高导电性材料。作为集电板的构成材料,优选例如铝、铜、钛、镍、不锈钢(SUS)、它们的合金等金属材料,从轻量、耐腐蚀性、高导电性的观点出发,更优选铝、铜等。需要说明的是,对于正极集电板和负极集电板,可以使用相同材质,也可以使用不同材质。

[0161] 关于正极端子引线和负极端子引线也可以根据需要使用。正极端子引线和负极端子引线的材料可以使用公知的锂离子二次电池中使用的端子引线。需要说明的是,自电池外饰材料29取出的部分优选利用耐热绝缘性的热收缩管等覆盖,使得不会与外围装置、布线等接触而发生漏电等而对产品(例如汽车部件、特别是电子设备等)造成影响。

[0162] <电池外饰材料>

[0163] 作为电池外饰材料29,除了可以使用公知的金属罐外壳之外,还可以使用能够覆盖发电元件的、使用了包含铝的层压薄膜的袋状的外壳。该层压薄膜例如可以使用将PP、铝、尼龙依次层叠而成的3层结构的层压薄膜等,但不受这些的任何限制。从高功率化、冷却性能优异、可以合适用于EV、HEV用的大型设备用电池的观点出发,层压薄膜是理想的。

[0164] 需要说明的是,上述锂离子二次电池可以通过现有公知的制造方法来制造。

[0165] <锂离子二次电池的外观构成>

[0166] 图2为示出层叠型的扁平的锂离子二次电池的外观的立体图。

[0167] 如图2所示那样,层叠型的扁平的锂离子二次电池50具有长方形状的扁平的形状,自其两侧部引出了用于取出电力的正极集电板59、负极集电板58。发电元件57被锂离子二次电池50的电池外饰材料52包裹,其周围被热熔接,发电元件57以将正极集电板59和负极集电板58引出至外部的状态被密封。此处,发电元件57相当于图1所示的锂离子二次电池(层叠型电池)10的发电元件21。发电元件57是将多个由正极(正极活性物质层)13、电解质层17和负极(负极活性物质层)15构成的单电池层(单元电池)19层叠而成的。

[0168] 需要说明的是,上述锂离子二次电池不限制于层叠型的扁平的形状的电池(层压电池)。对于卷绕型的锂离子二次电池,可以为圆筒型形状的电池(硬币型电池)、棱柱型形状(棱柱形电池)的电池、使这样的圆筒型形状的电池变形变为长方形的扁平形状这样的电池、以及圆柱状电池等,没有特别限制。对于上述圆筒型、棱柱型的形状的电池,其外饰材料可以使用层压薄膜,也可以使用现有的圆筒罐(金属罐)等,没有特别限制。优选的是,发电元件利用铝层压薄膜进行外饰。通过该方案,可以实现轻量化。

[0169] 另外,关于图2所示的正极集电板59、负极集电板58的取出,也没有特别限制。可以将正极集电板59和负极集电板58从相同的边引出,也可以将正极集电板59和负极集电板58分别分成多个并从各边引出等,不限制于图2所示的方式。另外,卷绕型的锂离子二次电池中,代替集电板,例如利用圆筒罐(金属罐)形成端子即可。

[0170] 如上述那样,利用本实施方式的电气设备用的负极活性物质,可以提高电气设备

的循环耐久性。因此,使用该负极活性物质而成的负极和电气设备可以作为电动汽车、混合动力电动汽车、燃料电池车、混合动力燃料电池汽车等的大容量电源而合适地利用。即,可以合适用于要求长期高体积能量密度、高体积功率密度的车辆驱动用电源、辅助电源。

[0171] 需要说明的是,上述实施方式中,作为电气设备,举出了锂离子电池,但不限制于此,也可以用于其它类型的二次电池、以及一次电池。另外,不仅可以用于电池还可以用于电容器。

[0172] 实施例

[0173] 使用以下的实施例进一步详细地说明本发明。但是,本发明的保护范围不仅限于以下的实施例。

[0174] (实施例1)

[0175] [含硅合金的制造]

[0176] 通过机械合金化法制造含硅合金($\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$) (单位为质量%、以下相同)。具体而言,使用德国Fritsch公司制行星式球磨机装置P-6,向氧化锆制研磨锅中投入氧化锆制研磨球和合金的原料粉末,以600rpm、用25小时使其合金化(合金化处理),之后以400rpm、实施粉碎处理1小时。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0177] [负极的制作]

[0178] 将作为负极活性物质的上述制造的含硅合金($\text{Si}_{59}\text{Sn}_{22}\text{Ti}_{19}$) 80质量份、作为导电助剂的乙炔黑5质量份、和作为粘结剂的聚酰亚胺15质量份混合,分散于N-甲基吡咯烷酮,得到负极浆料。接着,将所得负极浆料均匀地涂布于由铜箔形成的负极集电体的两面,使负极活性物质层的厚度分别为 $30\mu\text{m}$,在真空中使其干燥24小时,得到负极。

[0179] [锂离子二次电池(硬币电池)的制作]

[0180] 使上述制作的负极和对电极Li对置,在其之间配置隔膜(聚烯烃、膜厚 $20\mu\text{m}$)。接着,将负极、隔膜、和对电极Li的层叠体配置于硬币型电池(CR2032、材质:不锈钢(SUS316))的底部侧。进而,为了保持正极和负极之间的绝缘性而安装垫片,利用注射器注入下述电解液,将弹簧和间隔物层叠,重叠硬币型电池的上部侧并嵌紧,由此密闭,得到锂离子二次电池。

[0181] 需要说明的是,作为上述电解液,利用使作为锂盐的六氟磷酸锂(LiPF_6)以 1mol/L 的浓度溶解于有机溶剂而成的电解液,所述有机溶剂是将碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)以 $\text{EC}:\text{DC}=1:2$ (体积比)的比率混合而成的。

[0182] (实施例2)

[0183] 使含硅合金的组成为 $\text{Si}_{40}\text{Sn}_{40}\text{Ti}_{20}$,将合金化处理的时间变更为24小时,除此之外,利用与上述实施例1同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0184] (实施例3)

[0185] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{70}\text{Sn}_{15}\text{Al}_{15}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0186] (实施例4)

[0187] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{60}\text{Sn}_{20}\text{Al}_{20}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0188] (实施例5)

[0189] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{50}\text{Sn}_{10}\text{Ti}_{40}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0190] (实施例6)

[0191] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{50}\text{Sn}_{20}\text{Ti}_{30}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0192] (实施例7)

[0193] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{50}\text{Sn}_{30}\text{Ti}_{20}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0194] (实施例8)

[0195] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{50}\text{Sn}_{40}\text{Ti}_{10}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0196] (比较例1)

[0197] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{80}\text{Ti}_{20}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0198] (比较例2)

[0199] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{70}\text{Al}_{30}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0200] (比较例3)

[0201] 将含硅合金的组成变更为 $\text{Si}_{50}\text{Ti}_{50}$,除此之外,利用与上述实施例2同样的方法,制作负极活性物质、负极和锂离子二次电池(硬币电池)。需要说明的是,所得含硅合金(负极活性物质)粉末的平均粒径为 $0.3\mu\text{m}$ 。

[0202] [负极活性物质的组织结构的分析]

[0203] 通过电子衍射法对实施例1、2、5~8、比较例1、3中各制作的负极活性物质(含硅合金)的组织结构进行分析,结果,对于实施例1、2、5~8、比较例1、3,均观察到示出硅化物相的结晶性的衍射点和晕图案,确认了具有:作为母相的非晶Si相中分散有结晶性的硅化物相的组织结构。

[0204] 另外,通过X射线衍射测定法对实施例1~8和比较例1~3中各制作的负极活性物质(含硅合金)的晶体结构进行了分析。X射线衍射测定法中使用的装置和条件如以下所示。

[0205] 装置名:Rigaku Corporation制、X射线衍射装置(SmartLab9kW)

[0206] 电压·电流:45kV·200mA

[0207] X射线波长:CuK α 1。

[0208] 此处,将对于实施例1~8和比较例1~3的各负极活性物质(含硅合金)取得的由X射线衍射谱图得到的、Si的(111)面的衍射峰强度A的值、和Sn的(001)面的衍射峰强度B的值、以及它们之比的值(B/A)示于下述的表1。此处,Si的(111)面的衍射峰存在于 $2\theta=24\sim 33^\circ$ 的范围内,Sn的(001)面的衍射峰存在于 $2\theta=26\sim 35^\circ$ 的范围内。需要说明的是,通过该X射线衍射分析,还确认了,含硅合金中所含的过渡金属元素(Ti)全部以硅化物(TiSi₂)相的形式存在。

[0209] 另外,将由所得X射线衍射谱图得到的、 $2\theta=26\sim 35^\circ$ 的范围内的Sn的(001)面的衍射峰的半值宽度(FWHM)示于表1。

[0210] [循环耐久性的评价]

[0211] 对上述中制作的各锂离子二次电池(硬币电池),依据以下的充放电试验条件进行循环耐久性评价。

[0212] (充放电试验条件)

[0213] 1) 充放电试验机:HJ0501SM8A(北斗电工株式会社制)

[0214] 2) 充放电条件[充电过程]0.3C、2V \rightarrow 10mV(恒定电流·恒定电压模式)

[0215] [放电过程]0.3C、10mV \rightarrow 2V(恒定电流模式)

[0216] 3) 恒温槽:PFU-3K(ESPEC Corp.制)

[0217] 4) 评价温度:300K(27 $^\circ$ C)。

[0218] 对于评价用电池,使用充放电试验机,在设定为上述评价温度的恒温槽中,在充电过程(称为Li对评价用电极的嵌入过程)中,设为恒定电流·恒定电压模式,以0.1mA从2V充电至10mV。之后,在放电过程(称为Li自评价用电极的脱嵌过程)中,设为恒定电流模式,以0.3C从10mV放电至2V。将以上的充放电循环作为1个循环,在相同的充放电条件下,从初始循环(1个循环)进行充放电试验至50个循环。然后,将求出第50个循环的放电容量相对于第1个循环的放电容量的比例(放电容量维持率[%])的结果示于下述的表1。

[0219] [表1]

[0220]

[表1]

	负极活性物质	合金化 处理时间 (小时)	Si的 峰强度A (cps)	Sn的 峰强度B (cps)	峰强度比 B/A	Sn峰的 FWHM (°)	Sn峰的 位置 (°)	50个循环后的 放电容量维持率 (%)
实施例 1	Si ₅₉ Sn ₂₂ Ti ₁₉	25	35433	31814	0.90	0.40	30.40	75.7
实施例 2	Si ₄₀ Sn ₄₀ Ti ₂₀	24	46009	120005	2.61	0.28	30.78	61.4
实施例 3	Si ₇₆ Sn ₁₅ Al ₁₅	24	115255	39678	0.34	0.54	30.68	26.4
实施例 4	Si ₆₀ Sn ₂₀ Al ₂₀	24	105202	50951	0.48	0.68	30.68	34.0
实施例 5	Si ₅₀ Sn ₁₀ Ti ₄₀	24	20844	21678	1.04	0.75	30.30	92.9
实施例 6	Si ₅₀ Sn ₂₀ Ti ₃₀	24	33456	30740	0.92	0.60	30.70	85.1
实施例 7	Si ₅₀ Sn ₃₀ Ti ₂₀	24	34592	74748	2.16	0.46	30.70	62.8
实施例 8	Si ₅₀ Sn ₄₀ Ti ₁₀	24	35357	130000	3.68	0.38	30.68	18.7
比较例 1	Si ₈₀ Ti ₂₀	24	—	0	0	—	—	16.6
比较例 2	Si ₇₀ Al ₃₀	24	—	0	0	—	—	18.4
比较例 3	Si ₅₀ Ti ₅₀	24	—	0	0	—	—	15.0

[0221] 由上述表1所示的结果可知,对于使用本发明的负极活性物质的锂离子电池,50个循环后的放电容量维持率维持为高的值,循环耐久性优异。

[0222] 附图标记说明

[0223] 10、50 锂离子电池(层叠型电池)、

- [0224] 11 负极集电体、
- [0225] 12 正极集电体、
- [0226] 13 负极活性物质层、
- [0227] 15 正极活性物质层、
- [0228] 17 电解质层、
- [0229] 19 单电池层、
- [0230] 21、57 发电元件、
- [0231] 25、58 负极集电板、
- [0232] 27、59 正极集电板、
- [0233] 29、52 电池外饰材料(层压薄膜)。

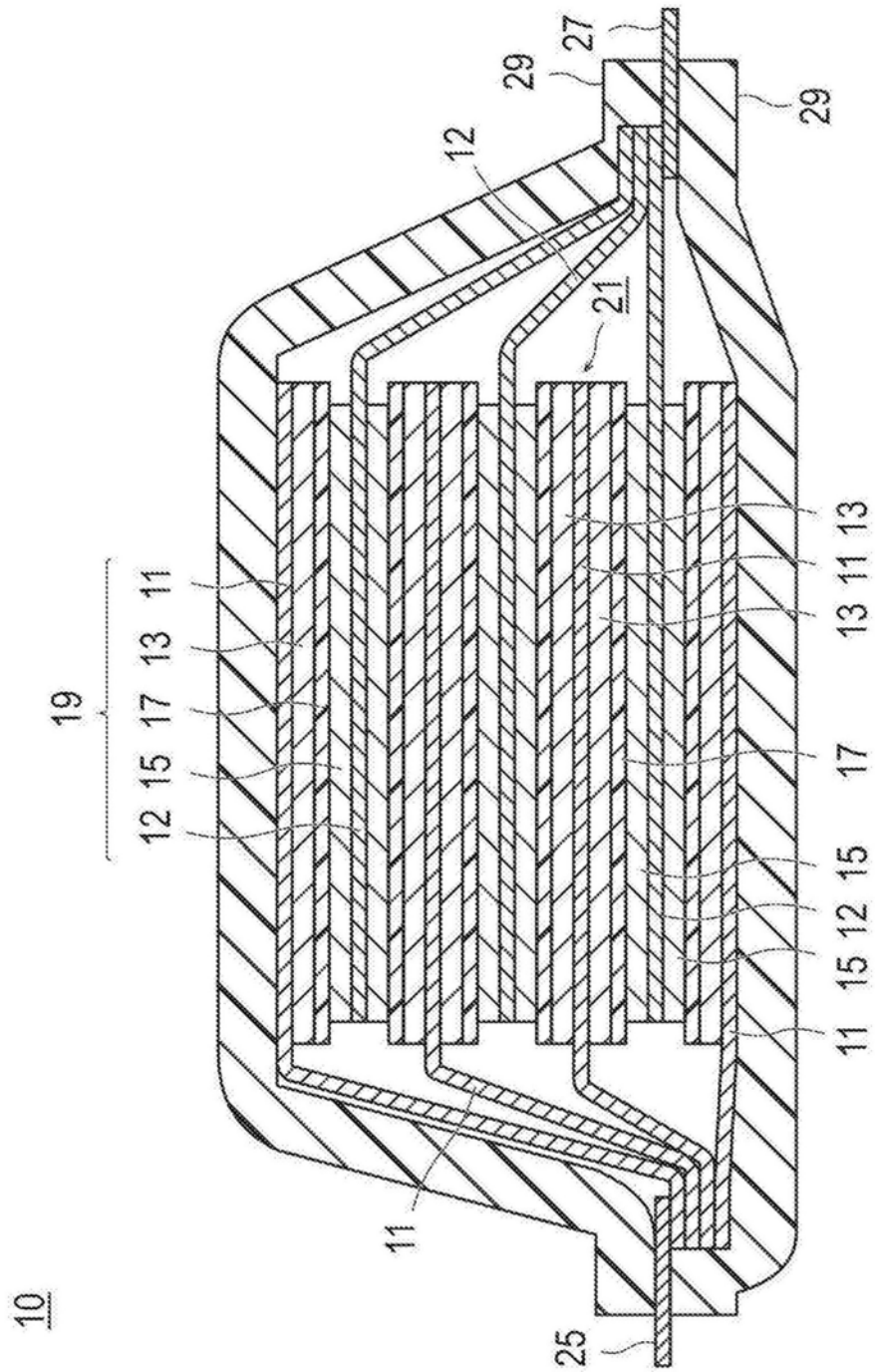


图1

50

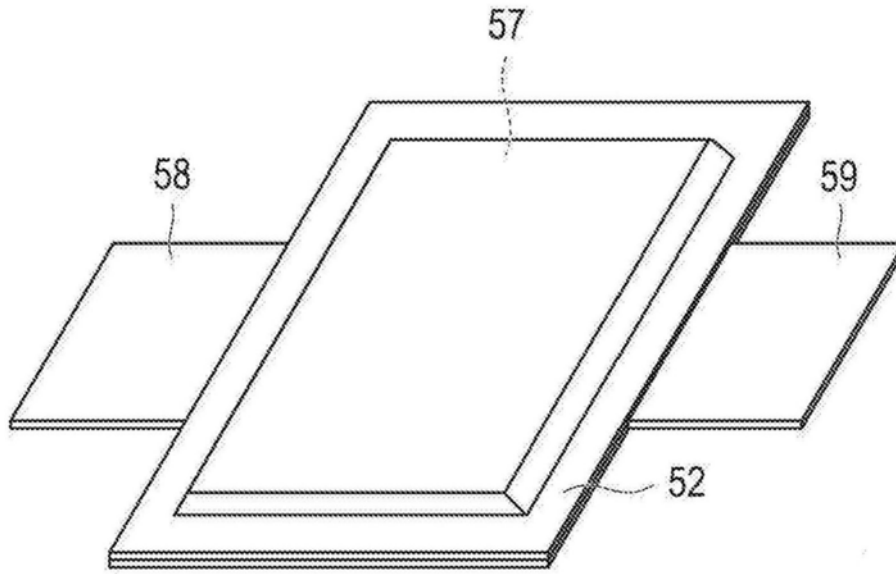


图2

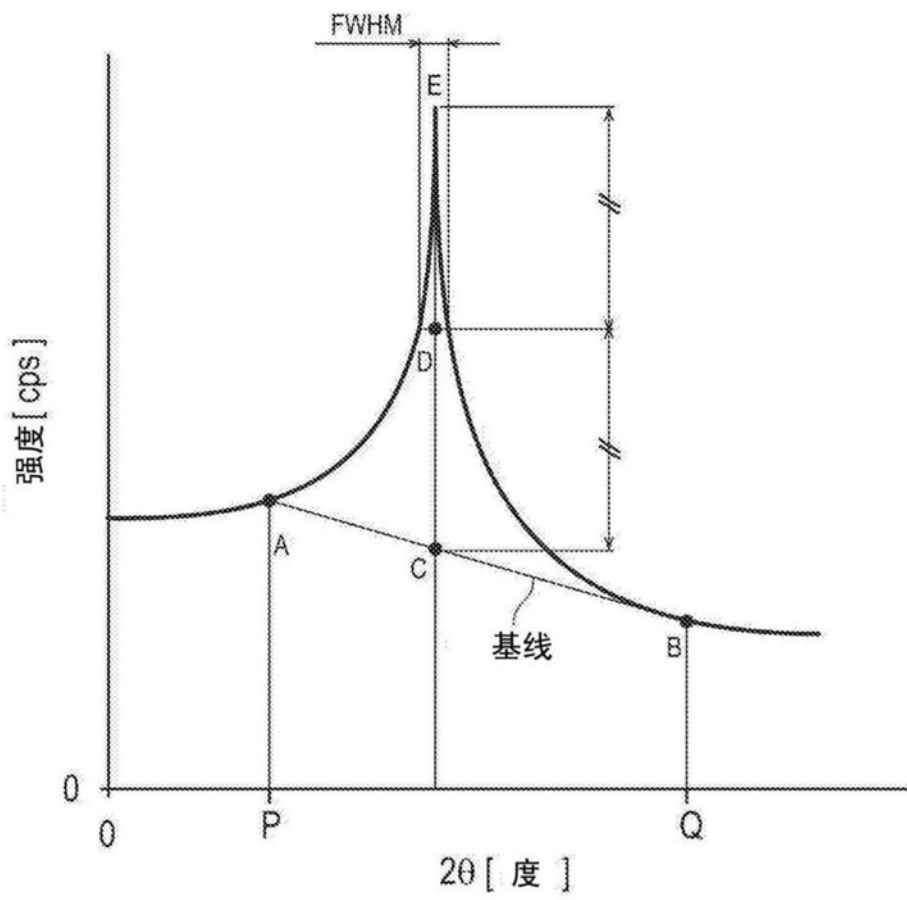


图3